

## Tesis de Posgrado

# Analisis comparativo de modelos moleculares semi-empíricos mediante su aplicación al estudio de la isomería rotacional

Medrano, Jorge A.

1978

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Medrano, Jorge A.. (1978). Analisis comparativo de modelos moleculares semi-empíricos mediante su aplicación al estudio de la isomería rotacional. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1550\\_Medrano.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1550_Medrano.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Medrano, Jorge A.. "Analisis comparativo de modelos moleculares semi-empíricos mediante su aplicación al estudio de la isomería rotacional". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1978.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1550\\_Medrano.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1550_Medrano.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

*Universidad de Buenos Aires*

*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*

*Análisis Comparativo de Modelos  
Moleculares Semi-Empríricos  
Mediante su Aplicación al  
Estudio de la Isomería Rotacional*

*Jorge A. Medrano*

*Tesis*

*presentada para optar al Título de  
Doctor en Ciencias Físicas*

*Jorge A. Medrano*  
Lic. Jorge A. Medrano

*Dr. V. J. KOWALEWSKI*  
Director

*Rec. N.º 5  
ej. 2*

## RESUMEN

se han aplicado en este trabajo, cuatro modelos moleculares semi-empíricos: CNDO/2, INDO, EHT, IEHT a dos haluros de oxalilo: el cloruro y el fluoruro. El propósito fue hacer un estudio comparativo de modelos moleculares fundados en aproximaciones y parametrizaciones distintas, para establecer en cada caso el origen físico y matemático de las predicciones que se obtienen de los modelos, ya sean éstas correctas o no. Asimismo se buscó aportar argumentos derivados de los cálculos teóricos, para estudiar la isomería rotacional de las moléculas elegidas, a la vez que calcular cargas, momentos dipolares y la frecuencia de la oscilación de torsión, para ambas moléculas.

Se concluye que el modelo EHT es el que mejor reproduce las propiedades conformacionales relacionadas con la rotación interna, para ambas moléculas estudiadas, y se dan las razones por las que los otros modelos no pueden reproducir dichas propiedades conformacionales.

En cuanto a la isomería rotacional de ambas moléculas, se concluye que el rotámero más estable del cloruro de oxalilo es el *gauche*, coexistiendo con él, a temperatura ambiente el rotámero *trans*. En el fluoruro de oxalilo en cambio, se concluye que la rotación interna es libre, o impedida por una muy baja barrera de potencial.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento a todas las personas que aportaron su apoyo y aliento para que este trabajo fuera posible.

En primer lugar, a mi esposa, por su inagotable estímulo y colaboración manifestada de muchas maneras, a lo largo de varios años. A mi padre y su esposa quienes brindaron generoso aliento y abundante apoyo material imprescindible.

Al Dr. V. Kowalewski por sus muy valiosos consejos y por su colaboración para mi formación científica. También a los Dres. M. Barón, J.F. Westerkamp, y C. Ferro Fontán, con los cuales tuve el privilegio de mantener intercambios científicos de gran valor, a través de cursos de post-grado y comunicaciones personales, y que contribuyeron también a mi formación profesional.

Asimismo a la Sra. Silvia C. López por su paciencia y esmero en el mecanografiado del manuscrito.

INDICE

<u>INTRODUCCION</u>	iii
<u>CAPITULO I</u> FORMULACION TEORICA Y DISCUSION DE LOS MODELOS MOLECULARES	vii
I- Teoría de Orbitales Moleculares	1
II- Teoría Aproximada de Orbitales Moleculares	26
III- Algunas Aplicaciones de la Teoría de Orbitales Moleculares e Interpretación de los Resultados	61
<u>CAPITULO II</u> APLICACION DE LOS METODOS SEMI- EMPIRICOS DE LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES AL ESTUDIO DE LA ISOMERIA ROTACIONAL	76
I- La Isomería Rotacional	77
II- Los Métodos Semi-Empíricos en el Estudio de la Isomería Rotacional	81
III- Las Moléculas Estudiadas	84
<u>CAPITULO III</u> METODOS DE COMPUTO, RESULTADOS Y DISCUSION	87-a
I- Métodos de Cómputo Utilizados	87-b
II- Resultados y Discusión para el Cloruro de Oxalilo	90
III- Resultados y Discusión para el Fluoruro de Oxalilo	127
<u>CAPITULO IV</u> CONCLUSIONES	147
I- Introducción	148
II- Acerca de las Moléculas Estudiadas	148
III- Acerca de los Modelos Utilizados	152
<u>APENDICE I</u>	163
<u>APENDICE II</u>	166
<u>REFERENCIAS</u>	168

## INTRODUCCION

El problema del desarrollo de modelos, en la Física Molecular, es formalmente el mismo que en otras ramas de la Física.

Se trata en lo esencial de, conocidas las interacciones entre todas las partículas, hacer uso de la Teoría Cuántica para plantear el hamiltoniano que representa al sistema. Cuando la ecuación diferencial resultante tiene solución analítica exacta, el problema está resuelto. En la mayoría de los casos de interés práctico sin embargo, tal solución exacta no existe. Un sistema molecular es típicamente, un caso de este tipo. Se trata entonces de, usando el hamiltoniano cuántico como punto de partida, elaborar, a partir de aproximaciones con sentido físico y eventualmente usando parámetros empíricos, un modelo resoluble matemáticamente y cuya solución reproduzca las propiedades físicas del sistema estudiado.

En lo que se refiere a los sistemas moleculares, esta tarea está en pleno desarrollo, y sólo en años muy recientes se han elaborado formalismos (y desarrollado los complejos programas de cómputo necesarios para implementarlos), de manera de obtener predicciones razonablemente exactas sobre un número de propiedades moleculares.

Existe actualmente un pequeño número de modelos, basados en aproximaciones distintas, y acerca de cuya aplicación se haya reunido alguna experiencia.

Ningún modelo molecular hoy conocido es capaz de reproducir todas las propiedades medibles de cualquier molécula arbitraria. La obtención de un modelo tal es naturalmente el objetivo último de las investigaciones sobre Física Molecular Teórica, pero aún si esto es posible en principio, no es previsible el logro de tan ambicioso objetivo en el futuro próximo.

Con todo los avances de los últimos tiempos han sido formidables. Resulta interesante al respecto recordar la sentencia de Dirac, de 1929 [56] : "las leyes físicas subyacentes, necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física, y toda la química, son pues, completamente conocidas; y la dificultad consiste sólo en que la aplicación exacta de estas leyes, conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resolubles". En 1972, Enrico Clementi [57] dió su opinión sobre el estado actual del problema en muy pocas palabras: "podemos calcularlo todo". Este es sin duda un alegato exagerado; pero está hoy más cerca de la verdad que el de Dirac.

Fue posiblemente Frank Boys [58] quien en 1950, vió el futuro con mayor claridad y lo expresó en justos términos: "ha quedado establecido que la única dificultad que existe para el cálculo de la energía y la función de onda de cualquier molécula... es la cantidad de cómputo necesario".

Las investigaciones en las que se busca hacer un análisis comparativo de los modelos semi-empíricos más recientes, son por ahora sumamente escasas, y no existen todavía estudios sistemáticos al respecto.

El objetivo de este trabajo es esencialmente, contribuir a dicho estudio comparativo de modelos moleculares, relacionando en términos tan descriptivos como sea posible, los resultados numéricos con los efectos físicos previsibles. Se buscará así de poner de manifiesto, más que los éxitos, las deficiencias de los modelos y sus posibles orígenes físicos. La intención es por supuesto, contribuir a superar tales deficiencias. Adicionalmente se buscará aportar argumentos, derivados de los cálculos teóricos, para resolver el problema de la isomería rotacional en las moléculas elegidas como ejemplos.

El autor de este trabajo se ha esforzado por informar los resultados en los términos más descriptivos y mejor interpretables cualitativamente, que le fue posible. Se ha omitido en consecuencia informar resultados numéricos (ya sea mediante tablas o gráficos) de los que no se desprenda directamente una conclusión expresable en términos físicos cualitativos.

Por otra parte, se informan resultados, cuando representan predicciones teóricas de magnitudes medibles.

El Capítulo I contiene una completa, si bien apretada descripción de la Teoría de Orbitales Moleculares, de los métodos aproximados mediante los cuales se implementa, de la parametrización de los modelos semi-empíricos corrientes y de las aplicaciones utilizadas durante el trabajo.

Aquí se han tomado los trabajos originales sobre el tema, citados en las referencias, unificando en lo posible la notación y adoptándolos al enfoque global. El aporte del autor, en este Capítulo, sólo pretende consistir en haber reunido en forma



coherente, información que se halla repartida en un gran número de libros y artículos de revistas. Además ha intercalado el autor algunos comentarios críticos, fruto de su experiencia en el uso de los modelos moleculares.

En el Capítulo II se pasa rápida revista al problema de la isomería rotacional, a la aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares para su estudio, y se describen las moléculas estudiadas y el propósito de la investigación.

En el Capítulo III se informan los modelos aplicados para el estudio y se describen muy sucintamente los programas de cómputo utilizados. A continuación se dan los resultados obtenidos con cada modelo aplicado, para ambas moléculas, y discutiendo cada resultado alcanzado.

Finalmente en el Capítulo IV se resumen las conclusiones obtenidas acerca del problema de la isomería rotacional de las moléculas estudiadas, y acerca de las características de los modelos analizados.

Una parte de los resultados de este trabajo, ha sido enviada y aceptada para su publicación, por el "Journal of Molecular Structure". Otra parte será enviada a la misma revista a la brevedad.

C A P I T U L O I

*FORMULACION TEORICA Y*

*DISCUSION DE LOS MODELOS MOLECULARES*

## I- TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

### 1. EL PROBLEMA MOLECULAR

El hamiltoniano de un sistema molecular, con S núcleos y N electrones es:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{total}}(1,2,\dots,S;1,2,\dots,N) = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^S \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \\ & + \sum_{A < B} \sum \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i e^2 \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned}$$

En esta expresión,  $M_A$  es la masa del núcleo A y por lo tanto  $Z_A e$  su carga;  $m$  y  $e$  son la masa y carga electrónicas respectivamente,  $R_{AB}$  la distancia entre los núcleos A y B,  $r_{Ai}$  la distancia entre el núcleo A y el electrón i, y  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones i y j. Las sumas sobre los índices A y B involucran a los núcleos y las sumas sobre los índices i y j, a los electrones.

La ecuación de Schrödinger para todo el sistema es pues:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{total}}(1,2,\dots,S;1,2,\dots,N) \psi^{\text{total}}(1,2,\dots,S;1,2,\dots,N) \\ = \epsilon \psi^{\text{total}}(1,2,\dots,S;1,2,\dots,N) \end{aligned}$$

donde  $\psi^{\text{total}}$  es la función de onda completa para todas las partículas de la molécula y  $\epsilon$  es la energía total del sistema. Como cada partícula está descripta por tres coordenadas, esta es una ecuación diferencial en derivadas parciales en  $3S + 3N$  variables.

Si nos interesamos sólo por los estados estacionarios, ligados, de la molécula, la función de onda  $\psi^{\text{total}}$  deberá, para tener sentido físico, ser continua, unívoca y anularse en el infinito. Esto da como resultado que sólo exista un conjunto discreto de valores de la energía  $\epsilon_j$ : los autovalores; y un correspondiente conjunto de autofunciones  $\psi_j^{\text{total}}$ , de modo que

$$\hat{H}^{\text{total}} \psi_j^{\text{total}} = \epsilon_j \psi_j^{\text{total}}$$

La primera aproximación que invariablemente se hace al estudiar el problema molecular, es la de separarlo en dos partes, y considerar primero el movimiento de los electrones, en el campo de los núcleos fijos. Esto es razonable por ser las masas nucleares varios miles de veces mayores que las electrónicas, de modo que el comportamiento de los electrones casi no difiere del que tendrían si los núcleos estuvieran fijos en las posiciones consideradas. Esta simplificación se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer, y lleva a separar del hamiltoniano total los términos de la energía cinética nuclear y de interacción electrostática entre núcleos. El hamiltoniano restante  $H^{\text{el}}$  es el hamiltoniano electrónico y no depende de los impulsos nucleares; mientras que las coordenadas nucleares aparecen sólo como parámetros fijos

$$H^{\text{el}} = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{e^2 Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

Con este hamiltoniano se plantea la correspondiente ecuación de Schrodinger:

$$H^{el}(1,2,\dots,N) \psi^{el}(1,2,\dots,N) = E \psi^{el}(1,2,\dots,N)$$

cuyas soluciones son las funciones de onda de los electrones solamente,  $\psi^{el}$ , a las que se aplican las mismas consideraciones que a la función de onda  $\psi^{total}$ . La energía total  $\epsilon$  del sistema vendrá dada, para cada conjunto de distancias internucleares fijas por:

$$\epsilon = E + \sum_{A < B} \sum \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Como en este trabajo nos referiremos sólo a las funciones de onda y energías electrónicas, de aquí en más se omitirá el supraíndice correspondiente.

## 2. EL METODO DE ORBITALES MOLECULARES

El objetivo básico del método de orbitales moleculares [1] ,es, encontrar funciones de onda electrónicas aproximadas, para una molécula, asignando a cada electrón una función de onda dependiente sólo de sus propias coordenadas, que en general se extiende sobre toda la molécula.

Así pues, sea:

$$\phi_{i\mu} = \phi_i(x_\mu, y_\mu, z_\mu)$$

una función de onda para el electrón  $\mu$ -ésimo. El subíndice  $i$  identifica al orbital molecular (OM)  $i$ -ésimo.

La función de onda total para los  $N$  electrones, se construye entonces como un producto de estos OM's. Naturalmente deberá respetarse el principio de Pauli, y puesto que los electrones son fermiones, cada orbital molecular podrá estar ocupada por no más de dos electrones, o sea un OM particular  $\varphi_i$  no puede aparecer más que a la suma dos veces en la función de onda total, que deberá estar convenientemente antisimetrizada.

Para incluir entonces correctamente al spin, definiremos los orbitales moleculares de spin (OMS), que contienen, además, de las coordenadas de posición del electrón, a sus coordenadas de spin. Como despreciaremos desde el comienzo las interacciones magnéticas, cada OMS puede escribirse como el producto de un OM por una función de spin,  $\sigma$  :

$$\begin{aligned}\psi_{k\mu} &= \psi_k(x_\mu, y_\mu, z_\mu, s_\mu) = \varphi_{i(k)}(x_\mu, y_\mu, z_\mu) \sigma_k(s_\mu) = \\ &= \varphi_{i(k)\mu} \sigma_{k\mu}\end{aligned}$$

donde nuevamente el subíndice  $\mu$  identifica al electrón y los subíndices  $k, i$  identifican al OMS ya al OM respectivamente. Como al mismo OM puede aparecer en distintos OMS's, asociado a distintas funciones de spin, los subíndices  $k, i$  no son en general iguales.

La función de onda total, para los  $N$  electrones, se construye entonces como el producto antisimetrizado (PA) de los OMS's

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1,1} & \psi_{2,1} & \dots & \psi_{N,1} \\ \psi_{1,2} & \psi_{2,2} & \dots & \psi_{2,N} \\ \vdots & & & \\ \psi_{1,N} & \psi_{2,N} & \dots & \psi_{N,N} \end{vmatrix} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P[\psi_{1,1}\psi_{2,2}\dots\psi_{n,n}] \quad (2)$$

donde, el determinante del segundo miembro conocido como determinante de Slater, resume todas las permutaciones P posibles, cada una con su signo correcto, de la secuencia 1,2,...,N.

Naturalmente, dá exactamente lo mismo para un PA, si las permutaciones se hacen sobre el primer subíndice, o sobre el segundo. Además, es un resultado suficientemente conocido de la mecánica cuántica (ver por ejemplo Ref.2) que, si M es cualquier operador que actúa simétricamente sobre todos los N electrones, entonces

$$\int \Psi'^* M \Psi d\tau = N! \int \psi'_{11}^* \psi'_{22}^* \dots \psi'_{NN}^* M \Psi d\tau = N! \int \Psi'^* M \psi_{11} \psi_{22} \dots \psi_{NN} d\tau \quad (3)$$

donde  $d\tau$  es el elemento de volumen del espacio de configuración, incluyendo a los spines y  $\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$  y  $\psi'_1 \psi'_2 \dots \psi'_N$  son dos conjuntos cualesquiera de OMS's.

Una función de onda del tipo (2) tiene varias propiedades importantes. Ante todo, es claro que todos los OMS's deben ser linealmente independientes, pues si no lo son el determinante se anula idénticamente. En particular, no puede haber dos OMS's iguales; o bien, dos OMS's pueden coincidir siempre y cuando los

los correspondientes OMS's tengan spines opuestos. Así entonces se satisface automáticamente el principio de Pauli.

Resulta útil denotar al conjunto de OMS's mediante un vector fila  $\tilde{\psi}$

$$\tilde{\psi} = (\psi_1 \ \psi_2 \dots \ \psi_n)$$

Efectuemos una transformación lineal de los OMS's:

$$\psi'_k = \sum \psi_\lambda \ A_{\lambda k}$$

o, en notación matricial

$$\tilde{\psi}' = \tilde{\psi} \tilde{A}$$

donde  $\tilde{A}$  es una matriz no singular de  $N \times N$ . Si designamos los PA's contruidos a partir de  $\tilde{\psi}$  y  $\tilde{\psi}'$ , por  $\Psi$  y  $\Psi'$  respectivamente, entonces:

$$\Psi' = \Psi \det(\tilde{A}) \quad (4)$$

La demostración de esta propiedad se halla en cualquier texto de álgebra lineal.

La ecuación (4) muestra que  $\Psi'$  representa la misma situación física que  $\Psi$ . Como los OMS's  $\psi_k$  son linealmente independientes siempre podemos elegir la matriz de transformación  $\tilde{A}$  tal que los OMS's transformados  $\psi'_k$  formen un conjunto ortonormal. (Una manera de construir la matriz  $\tilde{A}$  es aplicar el conocido proceso de ortonormalización de Schmidt). Así pues, de aquí en más supondremos, sin pérdida de generalidad, que los OMS's son ortonormales, o sea:

$$\int \psi_k^* \psi_\ell \ d\tau = \delta_{k\ell} \quad (5)$$

donde  $\psi^*$  indica al complejo conjugado de  $\psi$  y  $d\tau$  es el



elemento de volumen de un electrón, incluyendo su spin. Se sigue pues que en un dado PA, los OMS's están determinados a menos de una transformación unitaria entre ellos, pues la ortonormalidad de los OMS's se conserva bajo una transformación lineal, si y sólo si la transformación es unitaria. En este caso, la correspondiente transformación del PA se reduce a la multiplicación por un factor de fase, ya que el determinante de una matriz unitaria es de módulo unidad. La ecuación (5) conduce a la importante consecuencia que un PA dado por (2) está normalizado, esto es:

$$\int \Psi^* \Psi \, d\tau = 1 \quad (6)$$

En efecto: la integración es naturalmente, sobre las coordenadas espaciales y de spin. El integrando contiene una doble sumatoria sobre todas las permutaciones, digamos P y P'. Ahora, la integral múltiple (6) se anulará, a menos que P y P' sean idénticas, puesto que al integrar sobre las coordenadas de, al menos un electrón, se encontrarán dos orbitales de spin que difieran, bien en la parte espacial, bien en la de spin. En cualquier caso el resultado se anula por la condición de ortogonalidad (5). Si P y P' son idénticas, la integral múltiple vale 1, pues los orbitales están normalizados. El resultado final, cuando se ha saturado el índice de ambas sumatorias es el número total de permutaciones, o sea N!. Como cada PA se definió con el factor (N!)<sup>-1/2</sup>, el resultado final es el que muestra la ecuación (6).

### 3. LA EXPRESION PARA LA ENERGIA

El hamiltoniano (1) puede reescribirse en la forma:

$$H = \sum_{\mu} H_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} \sum \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} = H' + \sum_{\mu < \nu} \sum \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (7)$$

donde cada  $H_{\mu}$  es el hamiltoniano para el electrón  $\mu$ -ésimo, en el campo de los núcleos solos. Este operador es lineal y hermítico.

Una noción crucial en la teoría de orbitales moleculares es la de "capas electrónicas". Una capa electrónica se define como un conjunto de OMS's en el cual : a) cada OM aparece dos veces, una con cada spin y b) si hay degeneración (debido a la simetría molecular), los OM's en la capa forman un conjunto completamente degenerado. Así entonces, una "estructura de capa cerrada" designa a un PA construido puramente con capas electrónicas completas. Al contrario de lo que ocurre con los átomos, la mayor parte de las moléculas tienen una estructura de capa cerrada en el estado fundamental, descriptas en el marco del método de OM's (La excepción más notable es  $O_2$ ). Así pues: existe un PA del tipo de capa cerrada que constituye una aproximación razonablemente buena de la función de onda exacta del estado fundamental.

Para una estructura de capa cerrada, los OMS's vienen dados por:

$$\psi_{2i-1} = \varphi_i \alpha \quad \psi_{2i} = \varphi_i \beta$$

donde los OM's pueden agruparse en conjuntos completamente degenerados. Introduciremos para los OM's y para las funciones de spin la siguiente notación matricial.

$$\begin{aligned}\tilde{\phi} &= (\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n) & 2n &= N \\ \tilde{\sigma} &= (\alpha\beta)\end{aligned}$$

con lo que podemos escribir al vector fila  $\tilde{\psi}$ , que representa al conjunto de OMS's de capa cerrada, como el producto directo:

$$\tilde{\psi} = \tilde{\zeta} \times \tilde{\sigma}$$

Si aplicamos la ecuación (5) a los OMS's  $\psi_{2i}$  y  $\psi_{2j}$  (o bien  $\psi_{2i-1}$  y  $\psi_{2j-1}$ ), podemos integrar sobre el spin y obtener luego

$$\int \varphi_i^* \varphi_j dv = \delta_{ij} \quad (8)$$

de modo pues que los OM's que forman una capa cerrada, también constituyen un conjunto ortonormal. El PA para una capa cerrada, puede entonces escribirse:

$$\Psi = [(2n)!]^{-1/2} \sum_P (-1)^P P [(\varphi_1^\alpha)_1 (\varphi_1^\beta)_2 \dots (\varphi_n^\alpha)_{2n-1} (\varphi_n^\beta)_{2n}] \quad (9)$$

Sustituyendo esta función de onda en la expresión para la energía:

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (10)$$

y aplicando razonamientos semejantes a los utilizados para la demostración de la ecuación (6), y la expresión para H dada por (7) se llega a:

$$E = 2 \sum_i^n H_i + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11)$$

que es la fórmula para la energía del estado fundamental, obtenido a partir de un P.A. de tipo capa cerrada. En ésta,  $H_i$  resulta ser:

$$H_i = \int \psi_{i\mu}^* H^1 \psi_{i\mu} dv_\mu \quad (12)$$

y representa la energía de un electrón en el OM  $\psi_i$ , en el campo de los núcleos sólos. Las  $J_{ij}$ , llamadas integrales de Coulomb están dadas por:

$$J_{ij} = J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^* = e^2 \int \frac{\psi_{i\mu}^* \psi_{j\nu}^* \psi_{i\mu} \psi_{j\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_\mu dv_\nu \quad (13)$$

y se puede interpretar como la energía promedio de la interacción de las densidades de carga  $\psi_i^* \psi_i$  y  $\psi_j^* \psi_j$ . Las integrales de intercambio  $K_{ij}$  están dadas por:

$$K_{ij} = K_{ji} = K_{ij}^* = K_{ji}^* = e^2 \int \frac{\psi_{i\mu}^* \psi_{j\nu}^* \psi_{j\mu} \psi_{i\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_\mu dv_\nu \quad (14)$$

y no tienen ningún análogo clásico. Resultan como consecuencia directa del principio de Pauli, y reflejan la disminución en la energía debida a la correlación de spin. Resulta útil definir un conjunto de energías orbitales de un electrón,  $\epsilon_i$ :

$$\epsilon_i = H_i + \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (15)$$

que se puede interpretar como la energía de un electrón en  $\psi_i$ ,

interactuando con los núcleos y con los demás electrones. Bajo la aproximación que no hay ninguna reorganización de los demás electrones al producirse una ionización,  $-\epsilon_i$  puede asociarse con el potencial de ionización de un electrón en  $\varphi_i$ . Este resultado se conoce como teorema de Koopmans, o teorema vertical. En términos de éstas energías orbitales, resulta, para la energía electrónica total

$$E = 2 \sum_i^r \epsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (16)$$

En las Ref.3 y 6 pueden verse los detalles del cálculo que conduce a la expresión (11) para la energía electrónica.

De las definiciones (13) y (14) resulta claro que:

$$K_{ii} = J_{ii}$$

Resultará útil definir los operadores de Coulomb  $J_i$  y de intercambio  $K_i$ , por medio de las siguientes expresiones

$$J_{i(\mu)} \varphi_\mu = e^2 \left[ \int \frac{\varphi_{iv}^* \varphi_{iv}}{r_{\mu v}} dv_v \right] \varphi_\mu \quad (17)$$

$$K_{i(\mu)} \varphi_\mu = e^2 \left[ \int \frac{\varphi_{iv}^* \varphi_v}{r_{\mu v}} dv_v \right] \varphi_{i,\mu} \quad (18)$$

Estos operadores son lineales y hermíticos.  $J_i$  no es más que el operador de energía potencial que representa la interacción con un electrón distribuido en el espacio con una densidad  $|\varphi_i|^2$ .  $K_i$  en cambio no tiene ningún análogo clásico. Las integrales de Coulomb y de intercambio  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$

pueden expresarse como integrales "sobre un electrón" haciendo uso de los operadores de Coulomb y de intercambio respectivamente:

$$J_{ij} = \int \varphi_i^* J_j \varphi_j dv = \int \varphi_j^* J_i \varphi_i dv \quad (19)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^* K_j \varphi_i dv = \int \varphi_j^* K_i \varphi_j dv \quad (20)$$

En el Apéndice I, se demuestra la siguiente relación

$$0 \leq K_{ij} \leq J_{ij} \leq \frac{1}{2} (J_{ii} + J_{jj}) \quad (21)$$

El primer signo igual vale si y sólo si  $\varphi_i$  y  $\varphi_j$  no se superponen, el segundo si y sólo si  $\varphi_i \neq \varphi_j$  y el tercero si y sólo si  $|\varphi_i| = |\varphi_j|$

#### 4. EL METODO DEL CAMPO AUTONSISTENTE DE HARTREE-FOCK PARA UNA CAPA CERRADA EN EL ESTADO FUNDAMENTAL.

Consideremos un PA que representa al estado fundamental de un sistema de capa cerrada. Este PA está construido a partir de  $n$  OM's, cada uno de los cuales puede en principio extenderse sobre toda la molécula. Al buscar un buen conjunto de OM's es normal que se encuentre que algunos de ellos están concentrados fuertemente alrededor de un átomo particular. Estos orbitales son siempre los que forman las "capas internas" de la molécula y no juegan un papel esencial en las uniones químicas. Cabe esperar pues que estos OM's de las capas internas difieran muy poco de los orbitales atómicos de las capas internas, de

los átomos libres correspondientes.

Nos proponemos ahora el mejor PA, esto es, aquél PA para el cual la energía alcanza su mínimo absoluto. Así pues, tenemos que minimizar la expresión (11), variando los OM's, pero con la condición de vínculo, que formen un conjunto ortonormal, como lo expresa la ecuación (8).

Cuando cada OM  $\varphi_i$  se varía en una cantidad infinitesimal  $\delta\varphi_i$ , la variación en la energía resulta:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta E_i + \sum_i \sum_j (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij})$$

O sea:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) H \varphi_i dv + \sum_i \sum_j \left\{ \int (\varphi_i^*) (2J_j - K_j) \varphi_i dv \right. \\ & + \left. \int (\delta\varphi_j^*) (2J_i - K_i) \varphi_j dv \right\} + 2 \sum_i \int \varphi_i^* H' (\delta\varphi_i) dv \\ & + \sum_i \sum_j \left\{ \int \varphi_i^* (2J_j - K_j) \delta\varphi_i dv \right. \\ & + \left. \int \varphi_i^* (2J_j - K_j) (\delta\varphi_i) dv + \int \varphi_j^* (2J_i - K_i) (\delta\varphi_j) dv \right\} \end{aligned}$$

Esta expresión se puede reescribir en formas más compacta por la siguiente: en cada una de las expresiones entre llaves, el segundo término da el mismo resultado que el primero, después de sumar sobre i y j. Si además se hace uso de la hermiticidad de  $H, J_i, K_i$ , se puede escribir:

$$\delta E = 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \{H + \sum_j (2J_j - K_j)\} \varphi_i dv$$

$$+ 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \left\{ H^* + \sum_j (2J_{ji}^* - K_{ji}^*) \varphi_j^* \right\} dv \quad (22)$$

Y, además los  $\varphi_i$  siempre tienen que obedecer la condición de ortonormalidad (8), resultan las siguientes condiciones de vínculo, obtenidas al variar (8):

$$\int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j dv + \int (\delta \varphi_j) \varphi_i^* dv = 0 \quad (23)$$

Para que  $E$  alcance su mínimo absoluto, es necesario (aunque no suficiente), que  $\delta E = 0$  para cualquier conjunto posible de  $\delta \varphi_i$ 's que sea compatible con la restricción (23). Usaremos entonces la técnica habitual para resolver estos problemas, esto es, el método de los multiplicadores de Lagrange. Multiplicamos cada ecuación (23) por un factor a determinar: el multiplicador de Lagrange y sumamos todas estas relaciones a  $\delta E$ , obteniendo, digamos  $\delta E'$ . El problema se reduce entonces a encontrar las condiciones para que  $\delta E' = 0$  para cualesquiera  $\delta \varphi_i$ 's, ahora sin restricciones adicionales.

Si multiplicamos entonces cada ecuación (23) por el multiplicador de Lagrange  $-2\epsilon_{ji}$  y sumamos todas las ecuaciones resultantes, obtendremos:

$$-2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ji} \int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j dv - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ji} \int (\delta \varphi_j) \varphi_i^* dv = 0$$

que puede escribirse en la forma:

$$-2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ji} \int (\delta \varphi_i^*) \varphi_j dv - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int (\delta \varphi_i) \varphi_j^* dv = 0 \quad (24)$$



y sumando esta expresión a la (22) se llega a:

$$\delta E' = 2 \sum_i \int (\delta \psi_i^*) \{ [H + \sum_j (2J_{ji} - K_{ji})] \psi_i - \sum_j \psi_j \epsilon_{ji} \} dv \\ + 2 \sum_i \int (\delta \psi_i) \{ [H^* + \sum_j (2J_{ji}^* - K_{ji}^*)] \psi_i^* - \sum_j \psi_j^* \epsilon_{ij} \} dv \quad (25)$$

Las condiciones para que  $\delta E' = 0$  conducen ahora a que en los integrandos, los coeficientes de cada  $\delta \psi_i^*$  y  $\delta \psi_i$  se anulen separadamente:

$$[H + \sum_j (2J_{ji} - K_{ji})] \psi_i = \sum_j \psi_j \epsilon_{ji} \quad (26)$$

$$[H^* + \sum_j (2J_{ji}^* - K_{ji}^*)] \psi_i^* = \sum_j \psi_j^* \epsilon_{ij} \quad (27)$$

Es posible mostrar que los multiplicadores de Lagrange son elementos de una matriz hermítica. Restando la compleja conjugada de (27), de (26):

$$\sum_j \psi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0$$

Y como los OM's son linealmente independientes, se sigue que:

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*$$

con lo que se demuestra que la matriz  $\tilde{\epsilon}$  cuyos elementos son los  $\epsilon_{ij}$  es hermítica. Una consecuencia de este hecho es que las ecuaciones (26) y (27) son completamente equivalentes, puesto que cada una es la compleja conjugada de la otra.

Definimos ahora el operador de interacción electrónica total:  $G$ , y el operador hamiltoniano de Hartree-Fock:  $F$ , mediante:

$$G = \sum_i (2J_i - K_i)$$

$$F = U + G \quad (28)$$

Las ecuaciones (26) o (27), que deben satisfacer los mejores OM, pueden escribirse ahora:

$$F\psi_i = \sum_j \psi_j \epsilon_{ji} \quad (29)$$

O, en notación matricial

$$F \tilde{\psi} = \tilde{\psi} \tilde{\epsilon} \quad (30)$$

Ahora, es posible obtener un nuevo conjunto de OM's:  $\tilde{\psi}$ , por medio de una transformación definida por una matriz unitaria  $\tilde{U}$ :

$$\tilde{\psi} = \tilde{\psi} \tilde{U} \quad (31)$$

donde  $\tilde{U}$  verifica:

$$\tilde{U}^\dagger \tilde{U} = \tilde{I} \quad (32)$$

siendo  $\tilde{U}^\dagger$  la conjugada hermítica de  $\tilde{U}$  y  $\tilde{I}$  la matriz unidad. Si definimos también la matriz transformada  $\tilde{\epsilon}'$ , por la fórmula

$$\tilde{\epsilon}' = \tilde{U}^\dagger \tilde{\epsilon} \tilde{U} \quad (33)$$

se sigue de (30), (31), (32) y (33) que

$$F \tilde{\psi}' = \tilde{\psi}' \tilde{\epsilon}' \quad (34)$$

La ecuación (34) todavía no tiene la misma forma que la (30), pues en la (34) el operador F que actúa sobre los  $\psi'_i$  está definido en términos de los  $\psi_i$ . Sin embargo, si se construye el operador F', definido en términos de los  $\psi'_i$ , exactamente de la misma manera como F se define en términos de los  $\psi_i$ , resulta que  $F'=F$ . En efecto:

$$\begin{aligned} \sum_i \varphi_{i\mu}^* \varphi_{iv} &= \sum_j \sum_k \varphi_{j\mu}^* \varphi_{kv} \sum_i U_{ji}^* U_{ki} \\ &= \sum_j \sum_k \varphi_{j\mu}^* \varphi_{kv} \delta_{jk} = \sum_j \varphi_{j\mu}^* \varphi_{jv} \end{aligned}$$

de donde se sigue inmediatamente que

$$\sum_i J_i' = \sum_i J_i \quad \sum_i K_i' = \sum_i K_i$$

y por lo tanto  $G'=G$  y  $F'=F$

Así pues la ecuación (34) se puede reescribir

$$F' \tilde{\zeta}' = \tilde{\zeta}' \tilde{\epsilon}'$$

Para hallar explícitamente la transformación del PA  $\Psi$  en  $\Psi'$  se procede de la siguiente manera: a partir de los dos conjuntos de OM's  $\tilde{\zeta}$  y  $\tilde{\epsilon}$  se construyen los dos conjuntos de OMS's:

$$\tilde{\psi} = \tilde{\zeta} \times \tilde{\sigma} \quad \tilde{\psi}' = \tilde{\zeta}' \times \tilde{\sigma}$$

La matriz de transformación de los OMS's se obtiene ahora de:

$$\tilde{\psi}' = (\tilde{\zeta}' \tilde{\sigma}) \times \tilde{\sigma} = (\tilde{\zeta}' \tilde{\sigma}) \times (\tilde{\sigma} \tilde{\gamma}) = (\tilde{\zeta}' \times \tilde{\sigma}) (\tilde{\sigma} \times \tilde{\gamma}) = \tilde{\psi} (\tilde{\sigma} \times \tilde{\gamma})$$

Para el PA vale entonces:

$$\Psi' = \Psi \det(\tilde{\sigma} \times \tilde{\gamma}) = \Psi \det^2(\tilde{\sigma})$$

y ahora, como la matriz  $\tilde{\epsilon}$  es hermítica, existe una matriz unitaria  $\tilde{U}$  tal que  $\tilde{\epsilon}' = \tilde{U}^\dagger \tilde{\epsilon} \tilde{U}$  es una matriz diagonal, con elementos diagonales reales. Sin perder ninguna generalidad pues podemos suponer que el conjunto de los "mejores"

OM's satisfacen las más sencillas ecuaciones:

$$F\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (35)$$

que son las ecuaciones comúnmente conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock. Estas dan a los OM's que producen el mejor PA, como autofunciones del mismo operador hermítico  $F$ , que a su vez se define en términos de estos OM's.

Los  $n$  autovalores  $\epsilon_i$  correspondientes a los orbitales buscados  $\varphi_i$ ,  $i=1,2,\dots,n$ ; deben ser evidentemente los  $n$  autovalores más bajos del operador  $F$ , pues si no hiciéramos así, estaríamos resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock para un estado excitado. Y esto es natural pues las ecuaciones de Hartree-Fock son condiciones necesarias, pero no suficientes, para que la energía alcance su mínimo absoluto. Así entonces, a los  $n$  orbitales correspondientes a los  $n$  autovalores más bajos, los designaremos como orbitales del estado fundamental, y a los demás (si existieren) como orbitales excitados virtuales. A los autovalores  $\epsilon_i$  se los designa como energías orbitales.

El procedimiento general para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, consiste en suponer un conjunto inicial de  $\varphi_i$ 's, construir con ellos el operador  $F$ , resolver las ecuaciones y obtener así un nuevo conjunto de  $\varphi_i$ 's. Con este nuevo conjunto se puede volver a construir un nuevo operador  $F$ , y el proceso se continúa hasta que dos conjuntos sucesivos de  $\varphi_i$ 's ya no difieren, dentro de límites preestablecidos. Este

procedimiento se conoce como el método del campo autoconsistente de Hartree- Fock, o método SCF.

##### 5. EL METODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE EN LA APROXIMACION COMBINACION LINEAL DE ORBITALES ATOMICOS PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL DE UNA CAPA CERRADA

El problema de resolver las ecuaciones de Hartree-Fock se simplifica considerablemente en el caso de los átomos, debido a la simetría central. En el caso de las moléculas, debido a la ausencia de esta simetría, resolver las ecuaciones de Hartree-Fock es un problema que presenta complicaciones matemáticas tan formidables que es imposible salvo tal vez para algunas moléculas muy pequeñas . Es preciso pues buscar aproximaciones a los mejores OM's, gracias a las cuales el problema se haga más manejable. La idea que se utiliza, debida a Roothaan [1,3] es la siguiente.

Los electrones de las capas internas se representan mediante orbitales atómicos (OA's) correspondientes al átomo libre. Cada uno de los OM's de la capa de valencia se expresa como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)

En general pues, es posible representar todos los electrones de la molécula mediante OM's CLOA, como sigue

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (36)$$

donde a los  $\chi_{\mu}$  los tomaremos funciones, que representan orbitales atómicos. El requerimiento que los OM's  $\varphi_i$  formen

un conjunto ortonormal impone por lo pronto que el número de orbitales atómicos en la base sea mayor o igual que el número de orbitales moleculares ocupados. Además, aquél requerimiento conduce a la relación

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (37)$$

donde  $S_{\mu\nu}$  es la "integral de recubrimiento" de los orbitales atómicos  $\chi_{\mu}$  y  $\chi_{\nu}$  :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (38)$$

y se ha designado arbitrariamente con el subíndice 1 a las coordenadas del electrón considerado. La base está normalizada, de manera que:

$$S_{\mu\mu} = 1$$

Resulta útil introducir la siguiente notación matricial:

$$\tilde{\chi} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n) \quad (39)$$

$$\tilde{C}_i = \begin{vmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{vmatrix} \quad (40)$$

$$\tilde{C} = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mn} \end{vmatrix} \quad (41)$$

Con esto, la ecuación (36) se escribe

$$c_i = \tilde{\chi} \tilde{C}_i \quad (36')$$

y también

$$\tilde{\psi} = \tilde{\chi} \tilde{C} \quad (36'')$$

Nótese que se han designado los números de  $OM$  y de  $OA$  con  $n$  y  $m$  respectivamente. Como debemos construir  $n$   $OM$ 's linealmente independiente a partir de  $m$   $OA$ 's, deberá ser  $m \geq n$ . Hasta aquí nos preocupamos por buscar los mejores  $OM$ 's para el estado fundamental de una capa cerrada. A partir de ahora buscaremos los mejores  $OM$ 's CLOA para el estado fundamental de una capa cerrada, considerando a los  $OA$ 's como funciones dadas. Así pues, el problema es encontrar el conjunto de coeficientes  $c_{\mu i}$  para el cual la energía del PA correspondiente alcanza su mínimo absoluto.

Los operadores  $J_i, K_i, G$  y  $F$  fueron definidos en términos de los mejores  $OM$ 's. A partir de ahora supondremos que están definidos en términos de los mejores  $OM$ 's CLOA. Como los operadores son hermíticos, sus matrices representativas también lo serán. Y, si  $M$  es un operador hermítico cualquiera y  $\tilde{M}$  su matriz representativa:

$$M_{\mu\nu} = \int \chi_{\nu}^* M \chi_{\nu} dv \quad (37)$$

entonces

$$\int \psi_i^* M \psi_j dv = \tilde{C}_i^+ \tilde{M} \tilde{C}_j \quad (38)$$

lo que se sigue simplemente de reemplazar  $\psi_i^*$  y  $\psi_j$  por su expresión (36).  $\tilde{C}_i^+$  es el conjugado hermítico de  $\tilde{C}_i$ .

También podemos suponer, otra vez sin pérdida de generalidad, que los  $OM$ 's CLOA forman un conjunto ortonormal, por las

mismas razones que en el caso de OM's. Aplicando (38) se tiene entonces:

$$\begin{aligned} H_i &= \tilde{C}_i^+ \tilde{H} \tilde{C}_i \\ J_{ij} &= \tilde{C}_i^+ \tilde{J}_j \tilde{C}_i = \tilde{C}_j^+ \tilde{J}_i \tilde{C}_j \\ K_{ij} &= \tilde{C}_i^+ \tilde{K}_j \tilde{C}_i = \tilde{C}_j^+ \tilde{K}_i \tilde{C}_j \end{aligned}$$

Para determinar los mejores CM's CLOA aplicamos un tratamiento variacional análogo al de la sección anterior. Variamos los vectores  $\tilde{C}_i$  por cantidades infinitesimales  $\delta \tilde{C}_i$  y calculamos la variación en la energía:

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i \delta H_i + \sum_i \sum_j (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\ &= 2 \sum_i (\delta \tilde{C}_i^+) \tilde{H} \tilde{C}_i + \sum_i \sum_j [(\delta \tilde{C}_i^+) (2 \tilde{J}_j - \tilde{K}_j) \tilde{C}_i \\ &\quad + (\delta \tilde{C}_j^+) (2 \tilde{J}_i - \tilde{K}_i) \tilde{C}_j] + 2 \sum_i \tilde{C}_i^+ \tilde{H} (\delta \tilde{C}_i) \\ &\quad + \sum_i \sum_j [\tilde{C}_i^+ (2 \tilde{J}_j - \tilde{K}_j) (\delta \tilde{C}_i) + \tilde{C}_j^+ (2 \tilde{J}_i - \tilde{K}_i) (\delta \tilde{C}_j)] \end{aligned}$$

Por razonamientos análogos a los empleados en la sección anterior esta expresión se simplifica a:

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i (\delta \tilde{C}_i^+) [\tilde{H} + \sum_j (2 \tilde{J}_j - \tilde{K}_j)] \tilde{C}_i \\ &\quad + 2 \sum_i (\delta \tilde{C}_i^t) [\tilde{H}^* + \sum_j (2 \tilde{J}_j^* - \tilde{K}_j^*)] \tilde{C}_i^* \end{aligned}$$

donde  $\tilde{C}_i^t$  es el transpuesto de  $\tilde{C}_i$ .

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta \tilde{C}_i^+) \tilde{H} \tilde{C}_i + 2 \sum_i (\delta \tilde{C}_i^t) \tilde{H}^* \tilde{C}_i^* \quad (39)$$



Las condiciones que restringen a los  $\delta \tilde{C}_i$ 's, provienen de la condición de ortonormalidad de los OM's.

$$\int \tilde{\varphi}_i^* \varphi_j dv = \tilde{C}_i^+ \tilde{S} \tilde{C}_j = \delta_{ij} \quad (37')$$

Al tomar la variación de esta ecuación resulta:

$$(\delta \tilde{C}_i^+) \tilde{S} \tilde{C}_j + \tilde{C}_i^+ \tilde{S} (\delta \tilde{C}_j) = 0$$

O bien:

$$(\delta \tilde{C}_i^+) \tilde{S} \tilde{C}_j + (\delta \tilde{C}_j^t) \tilde{S}^* \tilde{C}_i^* = 0 \quad (40)$$

Ahora multiplicamos, las condiciones de vínculo (40) por los multiplicadores de Lagrange  $-2\epsilon_{ij}$ , y las sumamos:

$$-2 \sum_i \sum_j (\delta \tilde{C}_i^+) \tilde{S} \tilde{C}_j \epsilon_{ji} - 2 \sum_i \sum_j (\delta \tilde{C}_j^t) \tilde{S}^* \tilde{C}_i^* \epsilon_{ji} = 0.$$

O bien:

$$-2 \sum_i \sum_j (\delta \tilde{C}_i^+) \tilde{S} \tilde{C}_j \epsilon_{ji} - 2 \sum_i \sum_j (\delta \tilde{C}_i^t) \tilde{S}^* \tilde{C}_j^* \epsilon_{ij} = 0 \quad (41)$$

Sumando las ecuaciones (41) a la variación en la energía (39):

$$\delta E' = 2 \sum_i (\delta \tilde{C}_i^+) (\tilde{F} \tilde{C}_i - \sum_j \tilde{S} \tilde{C}_j \epsilon_{ji}) + 2 \sum_i (\delta \tilde{C}_i^t) \cdot (\tilde{F}^* \tilde{C}_i^* - \sum_j \tilde{S}^* \tilde{C}_j^* \epsilon_{ij}) = 0$$

La condición  $\delta E' = 0$  cualesquiera sean los vectores  $\delta \tilde{C}_i$  y  $\delta \tilde{C}_i^*$ , o  $\delta \tilde{C}_i^t$  y  $\delta \tilde{C}_j^+$ , resulta entonces en:

$$\begin{aligned} \tilde{F} \tilde{C}_i &= \sum_j \tilde{S} \tilde{C}_j \epsilon_{ji} \\ \tilde{F}^* \tilde{C}_i^* &= \sum_j \tilde{S}^* \tilde{C}_j^* \epsilon_{ij} \end{aligned} \quad (42)$$

Por los mismos razonamientos usados en la sección anterior, se sigue que los  $\epsilon_{ij}$ 's son los elementos de una matriz hermitica  $\tilde{\epsilon}$  y las dos ecuaciones (42) son entonces equivalentes. Ambas se reducen pues a:

$$\tilde{F} \tilde{C} = \tilde{\epsilon} \tilde{S} \tilde{C} \quad (43)$$

Y, nuevamente podemos suponer sin pérdida de generalidad, que  $\tilde{\epsilon}$  es una matriz diagonal con elementos diagonales reales  $\epsilon_i$ , con lo que las ecuaciones (43) se escriben

$$\tilde{F} \tilde{C}_i = \epsilon_i \tilde{S} \tilde{C}_i \quad (44)$$

Las ecuaciones (44) se conocen como ecuaciones de Roothaan, y constituyen el punto de partida para el desarrollo de todos los métodos semi-empíricos conocidos hasta la fecha. Pueden ser escritas en forma más compacta

$$\tilde{F} \tilde{C} = \tilde{\epsilon} \tilde{S} \tilde{C}$$

o bien:

$$(\tilde{F} - \tilde{\epsilon} \tilde{S}) \tilde{C} = 0 \quad (45)$$

Los autovalores  $\epsilon_i$  de (45) son las raíces de la ecuación secular:

$$\det(\tilde{F} - \tilde{\epsilon} \tilde{S}) = 0 \quad (46)$$

Esta ecuación es siempre de grado  $m$  en  $\epsilon$  ( $\tilde{F}$  y  $\tilde{S}$  son matrices de  $m \times n$ ) y todas sus  $m$  raíces son reales.

Entre las soluciones  $\tilde{\epsilon}, \tilde{C}$  de (45) se encontrará el conjunto  $\epsilon_i, \tilde{C}_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  que satisfacen a las ecuaciones (44). Los  $n$  autovectores  $\tilde{C}_i$  deben desde luego corresponder a los

n autovalores más bajos de la ecuación (45), pues de lo contrario estaríamos tratando con un estado excitado. Los vectores  $\tilde{C}_{n+1}, \dots, \tilde{C}_m$  representan entonces orbitales excitados. Llamaremos a los autovalores de la ecuación (45), energías orbitales CLOA. 0, puesto que de ahora en más trabajaremos siempre en la aproximación CLOA, energías orbitales, a secas.

El método general para resolver las ecuaciones (44) es de tipo iterativo. Uno presupone un conjunto de vectores  $\tilde{C}_i^{(0)}$ , calcula la matriz  $\tilde{F}^{(0)}$ , resuelve las ecuaciones (45) y (46) para los n autovalores más bajos y compara los  $\tilde{C}_i^{(1)}$  así obtenidos con los  $\tilde{C}_i^{(0)}$ . Este proceso se continúa hasta que dos sucesivos juegos de autovectores, o bien dos sucesivos valores de la energía electrónica total difieran en menos de una tolerancia preestablecida. Debido a la obvia similitud con el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock, llamaremos a este procedimiento, "método del campo autoconsistente CLOA". Este último tiene las ventajas de ser más sencillo matemáticamente y de prestarse a la implementación de aproximaciones y variantes semi-empíricas, mediante las cuales es posible tratar moléculas moderadamente grandes.

Finalmente, dejaremos sentados sin demostración que los OM's de Hartree-Fock y los OM's CLOA, pueden siempre tomarse reales.

## II. TEORIA APROXIMADA DE ORBITALES MOLECULARES.

### 1. INTRODUCCION

Hasta aquí hemos considerado la Teoría de Orbitales Moleculares, partiendo de primeros principios; de una manera "ab initio". En esta sección usaremos esta teoría como un marco de referencia para el desarrollo de ciertos enfoques, que si bien involucran aproximaciones adicionales, evitan la necesidad de calcular una gran cantidad de integrales de gran complejidad, y permiten reemplazar otras por los valores experimentales de ciertas magnitudes. Es por ello que a estos desarrollos se los conoce como semi-empíricos.

Un tratamiento aproximado de la Teoría de Orbitales Moleculares debe cumplir ciertas condiciones, si debe ser capaz de reproducir y permitir analizar en forma sencilla, las propiedades moleculares que se derivan de la estructura electrónica, aún para moléculas relativamente grandes. Los métodos "ab initio" permiten construir funciones de onda muy exactas para moléculas de 2,3 y aún 4 o más átomos, con ciertas restricciones; pero no es previsible, al menos en el futuro próximo, que puedan extenderse a moléculas más grandes. Brevemente enunciadas las antedichas condiciones son las siguientes.

a) Aún cuando deben introducirse aproximaciones, éstas no deben ser tan severas que supriman alguna de las interacciones primarias que determinan la estructura electrónica. Las estabi-

lidades relativas de los electrones en los diferentes niveles de energía, el carácter direccional de la capacidad de unión de los OA's, la repulsión electrostática entre electrones, son todos aspectos fundamentales, de importantes consecuencias físicas, y deben ser conservados en un tratamiento realista.

b) Para ser de utilidad como estudio independiente, las funciones de onda aproximadas deben obtenerse sin introducir ideas preconcebidas derivadas de nociones cualitativas convencionales. Por ejemplo, un análisis teórico de la localización de dos electrones en un enlace químico debe basarse en la teoría cuántica general, donde no se hace referencia explícita a la unión química mediante pares electrónicos. Una teoría de orbitales moleculares satisface esta condición siempre que considere a cada electrón libre de moverse en toda la zona del espacio, ocupada por la molécula.

c) La teoría debe desarrollarse de tal manera que los resultados puedan interpretarse en detalle y ser usados para confirmar o descartar hipótesis cualitativas. Por ejemplo, a partir de la función de onda debe poderse repartir la densidad de carga, de modo tal de asignarle una carga neta a cada átomo, de alguna manera sencilla y realista. Dicha carga atómica calculada, debe entonces servir para comparar con estimaciones cualitativas. En general, los resultados de los tratamientos cuánticos aproximados son mucho más fáciles de interpretar en estos términos, que las más complejas y exactas funciones de onda "ab-initio", cuando éstas están disponibles.

d) Finalmente, la teoría aproximada debe ser suficientemente general para tomar en consideración a todos los electrones física y químicamente significativos. Normalmente, esto implica a todos los electrones en la capa de valencia. Existen muy desarrolladas teorías para estudiar las propiedades derivadas de la distribución de los electrones en moléculas planas conjugadas. Pero esta es una clase muy restringida de moléculas, y aún así aquéllas teorías no pueden abarcar sino un número muy limitado de propiedades moleculares, justamente por no proporcionar información sobre el comportamiento de los demás electrones, que no son considerados explícitamente. Los métodos a desarrollar su cambio deben poder abarcar a todos los electrones de valencia de cualquier molécula tridimensional. Este es un requisito absolutamente esencial.

Una teoría aproximada, que se funde en las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan y que satisfaga los requisitos enunciados, constituye pues, un modelo matemático que representa al comportamiento físico y químico de las moléculas (orgánicas o inorgánicas) y que puede ser examinado cuantitativamente en cualquiera de las etapas de su formulación.

Si bien en la última década aproximadamente, el desarrollo de estas teorías ha sido de gran magnitud, no existe hasta el presente ningún método aproximado o no, que sea capaz de reproducir cuantitativamente todas las propiedades físicas y/o químicas de cualquier molécula arbitraria. Hecha esta salvedad,

digamos sí, que los progresos realizados en el camino hacia ese objetivo, justifican plenamente los esfuerzos realizados.

Existen actualmente dos enfoques distintos, acerca de la manera de manejar las ecuaciones de Roothaan, para lograr métodos aproximados fácilmente aplicables e interpretables. Uno, debido a John A. Pople [4] y popularizado por la sigla de su nombre, en inglés: CNDO (complete neglect of differential overlap); y otro debido a Roald Hoffmann [5], conocido como EHT (extended Huckel theory). El resto de esta sección se destinará a exponer sintéticamente la formulación de ambos.

## 2. MODELOS AUTOCONSISTENTES EN LA APROXIMACION DE RECUBRIMIENTO DIFERENCIAL NULO.

De la discusión desarrollada en la sección I, resulta claro que la parte más dificultosa y larga de un cálculo autoconsistente de orbitales moleculares, es la evaluación de un gran número de integrales de repulsión electrónica. Sin embargo, es un hecho conocido, y que adoptaremos como punto de partida de este desarrollo, que muchas de estas integrales tienen valores casi nulos. Especialmente aquéllas que involucran al recubrimiento de dos funciones de la base (que llamaremos de ahora en más  $\phi_\lambda$ ):  $\phi_\mu(1) \phi_\nu(1)$ , con  $\mu \neq \nu$  (El electrón designado como 1 es arbitrario). Así pues, para desarrollar esta teoría aproximada, haremos uso explícito de la aproximación que consiste en despreciar sistemáticamente las integrales de repulsión electrónica que

tienen valores muy pequeños. Esto se lleva a cabo, igualando a cero los recubrimientos diferenciales. Si adoptamos, por brevedad, la notación:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \zeta_\mu(1) \zeta_\nu(1) \frac{e^2}{r_{12}} \zeta_\lambda(2) \zeta_\sigma(2) dv_1 dv_2 \quad (47)$$

la aproximación antedicha se expresa:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (48)$$

Adicionalmente, las integrales de recubrimiento

$$S_{\mu\nu} = \int \zeta_\mu(1) \zeta_\nu(1) dv_1$$

se desprecian, al normalizar a los orbitales moleculares. (Nótese que de aquí en más usaremos subíndices griegos para caracterizar a las funciones de la base:  $\chi$  en la fórmula (39) y a las magnitudes definidas a partir de ellas; mientras que usaremos subíndices latinos para caracterizar a los orbitales moleculares y magnitudes asociadas).

A las integrales que involucran a  $H'$ , el operador que representa la interacción de un electrón con los núcleos solos:

$$H_{\mu\nu} = \int \zeta_\mu(1) H' \zeta_\nu(1) dv_1$$

no las despreciaremos, sino que las trataremos como parámetros empíricos, de manera de dar cuenta del posible efecto ligante del recubrimiento de los OA's. Los distintos niveles posibles de aproximación dentro de este marco difieren fundamentalmente en la medida en la cual se hace uso explícito en cada etapa de



la aproximación del recubrimiento diferencial nulo.

Veamos entonces como se simplifican las ecuaciones de Roothaan (45) bajo las antedichas simplificaciones. Escritas explícitamente en términos de los elementos de matriz del operador de Fock  $F$ , éstas ecuaciones resultan

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (45')$$

donde, los elementos de matriz  $F_{\mu\nu}$ , de acuerdo a la definición (28), se escriben:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (49)$$

en la cual se ha denotado mediante la matriz  $\tilde{P}$  a:

$$P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_i^{oc} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (50)$$

extendiéndose esta sumatoria sobre todos los OM's realmente ocupados, o sea, como ya se dijo, sobre los  $n$  OM's de menor energía. Se ha adoptado al escribir estas ecuaciones la notación matricial que se desprende de la (38) y utilizado los subíndices griegos y latinos según se aclaró más arriba. En la aproximación descripta, ahora, la (45') se simplifica a:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i c_{\mu i} \quad (51)$$

y la expresión para los elementos de matriz de Fock se reduce a:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (52)$$

Y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad \mu \neq \nu \quad (53)$$

Estas aproximaciones simplifican muchísimo el cálculo de las funciones de onda, principalmente porque eliminan la necesidad de calcular muchas de las muy complicadas integrales sobre las coordenadas de dos electrones. En particular se anulan todas las integrales que involucran tres a cuatro centros. Aunque aparentemente esto podría introducir un error considerable, se puede mostrar que en buena medida el error se atenúa al despreciar a las integrales de recubrimiento  $S_{\mu\nu}$  cuando se normalizan las funciones de onda. Este aspecto está bien tratado en la Ref. [6], pero no será desarrollado aquí.

Un punto a considerar cuidadosamente, al introducir las aproximaciones del método, es el del comportamiento de los OM's CLOA aproximados, frente a transformaciones de las funciones de la base  $\phi_\mu$ . Sea por ejemplo un conjunto original de OA's  $\phi_\mu$ , que contiene orbitales s,p,d,... centradas en los varios núcleos de la molécula. Conviene clasificar las posibles transformaciones lineales de la base de la siguiente manera.

a) Transformaciones que sólo mezclan orbitales del mismo átomo que tienen los mismos números cuánticos principal:  $n$  y azimutal:  $l$ . Por ejemplo, una transformación de este tipo podría mezclar los tres orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  o las cinco funciones  $3d$ . Una transformación particularmente importante de esta clase, es la rotación de los ejes cartesianos usados para

definir a los OA's.

b) Transformaciones que mezclan entre sí cualesquiera OA's del mismo átomo. Si de la combinación lineal participan OA's con distintos números cuánticos azimutales  $l$ , a los orbitales resultantes se los denomina orbitales atómicos híbridos. Es común por ejemplo que los orbitales  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  del carbono sean reemplazados por cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ , dirigidos desde el centro hacia los vértices de un tetraedro. Naturalmente que un mismo OM puede expresarse como combinación lineal de cualquiera de los dos conjuntos.

c) Transformaciones que mezclan orbitales centrados en distintos átomos. Esto conduce a bases que ya no son atómicas estrictamente; ya no podría hablarse de "orbitales atómicos". Un ejemplo importante de una transformación de este tipo, es la construcción de "orbitales de grupo", que pertenecen a una de las especies de simetría del grupo puntual de la molécula.

Ya hemos notado que el cálculo completo de OM's CLOA produce la misma función de onda total, y naturalmente el mismo resultado para las propiedades moleculares, ya sea que se efectúen o no transformaciones de la base como las citadas más arriba. Sin embargo, al introducir aproximaciones adicionales se hace importante verificar si tal invariancia se mantiene. Desde este enfoque debe examinarse la aproximación de recubrimiento diferencial nulo.

El recubrimiento diferencial  $\phi_\mu \cdot \phi_\nu$  puede ser mono o diatómico, según que  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  estén en el mismo o en distintos

átomos . Claramente, las transformaciones intra-atómicas de los tipos a) y b) transformarán un recubrimiento diferencial diatómico  $\phi_\mu \phi_\nu$  en otro, también diatómico,  $\phi'_\alpha \phi'_\beta$ . Entonces, si el recubrimiento diferencial diatómico es sistemáticamente nulo para cualquier par de átomos, seguirá siendo nulo para los orbitales obtenidos después de las transformaciones. Hasta aquí la aproximación es invariante frente a tales transformaciones.

Para el recubrimiento diferencial monoatómico, la situación es mucho menos clara. Para estudiar el efecto de la transformación, en general, es necesario tener presente la ley de transformación de las varias clases de integrales. De acuerdo a los desarrollos de la sección I, la matriz de recubrimiento, la matriz del hamiltoniano de interacción con los núcleos y la matriz de las integrales a dos electrones, se transforman según:

$$S'_{\alpha\beta} = \sum_{\mu,\nu} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} S_{\mu\nu} \quad (54)$$

$$H'_{\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} H_{\mu\nu} \quad (55)$$

$$(\alpha\beta | \gamma\delta) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} t_{\lambda\gamma} t_{\sigma\delta} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (56)$$

Cálculos autoconsistentes en el marco CLOA sólo serán invariantes si satisfacen las anteriores leyes de transformación . Se requerirá invariancia respecto de las transformaciones descritas en a) y b). La invariancia con respecto a

rotaciones de los ejes locales, la tomaremos como un requisito esencial; resalta su necesidad muy claramente en el caso de moléculas de baja simetría, donde no hay una elección única ni siquiera preferible del sistema de coordenadas. La invariancia frente a la hibridización es menos esencial pero es deseable muchas veces, en beneficio de la interpretación.

Consideremos ahora dos niveles en que puede aplicarse la aproximación de recubrimiento diferencial nulo, manteniendo la invariancia descrita. Ambos métodos difieren en el grado de las aproximaciones involucradas. (Una discusión rigurosa del problema de la invariancia puede verse en la Ref.4).

## 2.-A- Anulación completa del recubrimiento diferencial (CNDO)

La teoría más sencilla que retiene los rasgos esenciales derivados de la repulsión interelectrónica es la que lleva como nombre el título de este parágrafo y que se popularizó por su sigla en inglés: CNDO. Es debida a John A. Pople. Su formulación es la siguiente. Sólo los electrones de valencia son tratados explícitamente, mientras que las capas internas se consideran parte de un "carozo" o "núcleo efectivo", y modifican entonces el potencial nuclear, en la parte a un electrón del hamiltoniano. Veremos más adelante como dar cuenta de este "núcleo efectivo" al elegir las funciones de la base, ya que el citado es un rasgo común a todos los modelos que utilizaremos.

La aproximación básica de este modelo consiste en usar

la aproximación del recubrimiento diferencial nulo, para todos los productos de OA's diferentes, de modo que son válidas las ecuaciones (51), (52) y (53). Sin embargo, de acuerdo a la discusión de más arriba, éstas no son automáticamente invariantes frente a rotaciones; así que para recuperar la invariancia rotacional haremos la aproximación adicional de que, las integrales sobre dos electrones que quedan, dependen sólo de cuales sean los átomos A y B a los que pertenecen  $\zeta_\mu$  y  $\zeta_\lambda$  y no de cuales sean estos OA's. Expresamos esto como sigue:

$$\begin{aligned} & \text{para todo } \mu \text{ en el átomo A y} \\ (\mu\mu|\lambda\lambda) &= \gamma_{AB} \\ & \text{para todo } \lambda \text{ en el átomo B.} \end{aligned} \quad (57)$$

$\gamma_{AB}$  es entonces la "repulsión electrostática promedio" entre cualquier electrón en A y cualquier electrón en B. Para distancias interatómicas  $R_{AB}$  grandes,  $\gamma_{AB}$  debe tender a ser proporcional a  $R_{AB}^{-1}$ . Pasaremos aquí por alto la sencilla demostración de que; en efecto, se preserva con esto la invariancia rotacional. Usando la (57), las ecuaciones (52) y (53) ahora se simplifican a:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_B P_{BB} \gamma_{AB} \zeta_\mu \text{ en A} \quad (58)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \zeta_\mu \text{ en A, } \zeta_\nu \text{ en B} \quad (59)$$

En éstas se ha usado el símbolo  $P_{BB}$  para la densidad electrónica total asociado con el átomo B:

$$P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda}$$

donde la suma se extiende sobre todos los OA's de B.

El siguiente paso es implementar una serie de aproximaciones para  $H_{\mu\nu}$ . Escribiremos al operador H, que actúa sobre cada electrón como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_B V_B$$

donde  $-V_B$  es el potencial debido al "núcleo efectivo" del átomo B. Conviene separar a los elementos diagonales de la matriz de  $H: H_{\mu\mu}$ , en contribuciones mono y bi-céntricas. Si  $\phi_\mu$  es un OA del átomo A:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad (60)$$

donde  $U_{\mu\mu}$  es el término monocéntrico:

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle \quad (61)$$

Esta última es una magnitud esencialmente atómica: la energía de un electrón en  $\phi_\mu$  en el campo de su propio núcleo sólo.  $U_{\mu\mu}$  pues, se toma como dato empírico, reemplazándolo por valores experimentales de magnitudes atómicas, de la manera que veremos enseguida.

Consideremos ahora los elementos no diagonales:  $H_{\mu\nu}$ , entre OA's diferentes del mismo átomo A. Estos también pueden separarse en dos partes, análogamente a (60):

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle \quad \phi_\mu, \phi_\nu \text{ en A.} \quad (62)$$

donde nuevamente  $U_{\mu\nu}$  es el elemento de matriz mono-electrónico, en el campo de su núcleo efectivo. Si  $\phi_\mu, \phi_\nu$  son funciones del tipo s,p,d... (como las que efectivamente usaremos al implementar los

cálculos)  $U_{\mu\nu}$ , es nulo, por simetría. Los restantes términos de (62) representan la interacción de la distribución  $\phi_\mu \phi_\nu$  con los "carozos" de los otros átomos.

Dentro del marco de la aproximación CNDO, los términos bi-céntricos  $\langle \mu | V_B | \mu \rangle$  y  $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$ , en las ecuaciones (60) y (62) deben aproximarse de una manera que sea consistente con el tratamiento de las integrales a dos electrones. Así pues, el despreciar el recubrimiento diferencial monoatómico  $\phi_\mu \phi_\nu$  ( $\mu \neq \nu$ ) implica que también debe despreciarse  $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$ . Además la condición de invariancia también exige que los elementos diagonales  $\langle \mu | V_B | \mu \rangle$  sean iguales para todos los  $\phi_\mu$  del átomo A. En consecuencia:

$$\langle \mu | V_B | \mu \rangle = V_{AB}.$$

donde  $-V_{AB}$  es la energía de la interacción de cualquier electrón de valencia del átomo A con el carozo del átomo B. Debe notarse que la matriz  $V_{AB}$  no es necesariamente simétrica; pero para distancias internucleares  $R_{AB}$  grandes debe ser proporcional a  $R_{AB}^{-1}$ .

O sea que hasta ahora tenemos:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \phi_\mu \quad \text{en A} \quad (62)$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad \phi_\mu \neq \phi_\nu, \text{ ambos en A.} \quad (63)$$

Para dejar totalmente especificado el método, faltan sólo los elementos de matriz no diagonales  $H_{\mu\nu}$ , cuando  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  están en diferentes átomos A y B. Tal como se discutió más arriba



no despreciaremos el recubrimiento diferencial en esta parte del cálculo, pues estos elementos de matriz dan cuenta de la capacidad básica de la superposición entre orbitales, para formar ligaduras. Sin embargo, es posible aislar los carozos de los átomos A y B, y escribir:

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu \rangle - \sum_{C \neq A, B} \langle \mu | V_C | \nu \rangle \quad (64)$$

donde el último término da cuenta de la interacción de la distribución con los carozos de terceros átomos C. Estas integrales sí serán despreciadas, pues son comparables a las integrales sobre las coordenadas de dos electrones, tri-céntricas, que ya fueron despreciadas. El término restante en el segundo miembro de (64) depende sólo del entorno local y es una medida del posible descenso de los niveles de energía de un electrón, por estar interactuando con el campo de dos átomos simultáneamente. A estas integrales se las llama habitualmente, integrales de resonancia y se las denota  $\beta_{\mu\nu}$ . En el método CNDO, a las integrales de resonancia se las trata como parámetros empíricos; pero debe cuidarse de hacer esto de manera de no violar las condiciones de invariancia. Esto se logra imponiendo que  $\beta_{\mu\nu}$  sea proporcional a la integral de recubrimiento:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad \mu \text{ en A, } \nu \text{ en B.} \quad (65)$$

Esta hipótesis no es en absoluto irrazonable, pues la capacidad de ligadura del recubrimiento, crecerá con éste. Para que la invariancia frente a transformaciones de las funciones de la base se mantenga, es

necesario que, el factor de proporcionalidad  $\beta_{AB}^0$  sea el mismo para todos los OA's y dependa sólo de los átomos A y B. Podría también depender de la distancia  $R_{AB}$ , sin alterar la invariancia, pero esta posibilidad no ha sido explotada todavía en cálculos CNDO, a pesar de su gran interés. La forma de elegir numéricamente los valores de  $\beta_{AB}$  se discutirá en seguida. Con esto queda completamente especificado el método.

Usando todas estas aproximaciones, los elementos de matriz del operador de Fock se reducen a la siguiente forma sencilla:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad (66)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad \mu \neq \nu \quad (67)$$

La expresión (67) para los elementos no diagonales vale también si  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  están en el mismo átomo, en cuyo caso  $S_{\mu\nu} = 0$  y  $\gamma_{AB}$  se convierte en  $\gamma_{AA}$ . Las (66) y (67) bien pueden ser llamadas, las ecuaciones de Pople para los elementos de matriz del operador de Fock.

La (66) también puede reescribirse en la forma:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} [-Q_B \gamma_{AB} + (Z'_B \gamma_{AB} - V_{AB})] \quad (68)$$

donde  $Q_B$  es la carga neta en el átomo B :

$$Q_B = Z'_B - P_{BB} \quad (69)$$

siendo  $Z'_B$  el número de electrones de valencia.

Los dos términos bioéntricos de la (68) son ahora fácilmente interpretables:  $-Q_B \gamma_{AB}$  representa el efecto sobre el potencial, debido a la carga total en el átomo B, y se anulará si el átomo es neutral en una molécula en particular. La cantidad  $Z'_B \gamma_{AB} - V_{AB}$  representa la diferencia entre los potenciales debidos a los electrones de valencia y el carozo del átomo neutral B. A este último término se lo llama "integral de penetración" y cabe suponer a priori que será comparativamente pequeño.

Una vez obtenidos un conjunto de coeficientes  $c_{\mu i}$  y la correspondiente matriz densidad  $P_{\mu\nu}$ , la energía total puede hallarse mediante:

$$\epsilon = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^2 (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + e^2 \sum_A \sum_{B < A} Z_A Z_B R_{AB}^{-1}$$

(70)

usando las expresiones apropiadas para  $H_{\mu\nu}$ , y  $F_{\mu\nu}$ . Es ilustrativo separar las contribuciones a la energía en términos monoatómicos y diatómicos

$$\epsilon = \sum_A \epsilon_A + \sum_{A < B} \epsilon_{AB}$$

Utilizando las (68), (69) y (70), resulta:

$$\epsilon_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2)$$

(71)

y

$$\epsilon_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB})$$

$$+ (e^2 Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB}) \quad (72)$$

Para grandes separaciones interatómicas, los potenciales integrales  $V_{AB}$ ,  $V_{BA}$  y  $\gamma_{AB}$  son todos proporcionales a  $R_{AB}^{-1}$ , de modo que el último grupo de términos de la (72) tiende a  $Q_A Q_B R_{AB}^{-1}$ . Esto evidencia que la teoría da cuenta adecuadamente de la interacción electrostática entre átomos cargados en una molécula.

El método CNDO puede extenderse fácilmente a capas abiertas de electrones, usando una función de onda con OM's diferentes para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . Pero, como no se ha hecho uso de esta generalización en el presente trabajo, no será desarrollada aquí.

Resta únicamente describir la manera de elegir los parámetros empíricos. Se han propuesto para ello dos procedimientos, conocidos como CNDO/1 y CNDO/2. El segundo ha mostrado ser el más exitoso y es el que se ha usado en el presente trabajo, por lo que será el único que describiremos.

Así pues, para que el método quede total y unívocamente especificado falta sólo determinar las funciones de la base, y la manera de calcular las integrales de recubrimiento  $S_{\mu\nu}$ , y cómo elegir los elementos de matriz  $U_{\mu\mu}$ ,  $V_{AB}$ , del "hamiltoniano del carozo", las integrales de repulsión electrónica  $\gamma_{AB}$  y los parámetros de ligadura  $\beta_{AB}^0$ .

En cuanto a las funciones de la base, serán orbitales de Slater-Zener, que no son sino funciones hidrogenoides levemente modificadas y en las que se tiene en cuenta el apantallamiento debido

a los electrones de la capa interna. Dejaremos su descripción detallada para el final de esta sección, puesto que constituyen la base común a todos los métodos usados en este trabajo.

Usando los OA's de Slater-Zener, las integrales de recubrimiento son calculables explícitamente, mediante algoritmos que no desarrollaremos aquí.

En cuanto a las integrales de repulsión electrónica  $\gamma_{AB}$ , que representan la interacción promedio entre electrones en OA's de valencia en los átomos A y B, se aproximan todas por la integral coulombiana bicéntrica, sobre funciones de valencia de tipo s

$$\gamma_{AB} = e^2 \iint S_A^2(1) (r_{12})^{-1} S_B^2(2) dv_1 dv_2 \quad (73)$$

que también es calculable explícitamente con orbitales de Slater-Zener [3-4 ].

El parámetro  $V_{AE}$  que representa la interacción entre un electrón de valencia en el átomo A con el carozo de otro átomo B, también podría calcularse usando el orbital de valencia  $S_A$  y considerando el carozo de B como una carga puntual  $Z_B$  e situada en el núcleo de B, que fue el método inicialmente adoptado en el esquema CNDO/1. Sin embargo al contrastar los resultados de esta parametrización, calculando moléculas diatómicas, en particular  $H_2$ , resulta que, por ejemplo el primer estado triplete  $^3 \sum_u^+$  del  $H_2$  resulta tener un mínimo de 0.637 ev a una distancia internuclear de 0.85 Å.

Sin embargo, cálculos exactos muestran que este estado

es repulsivo para todas las distancias internucleares. En el método CNDO/2 esta deficiencia se corrige del modo más sencillo posible: despreciando las integrales de penetración ( $Z'_B \gamma_{AB} - V_{AB}$ ) que son las que dan origen a valores finitos de energías de unión aún cuando las órdenes de unión entre ambos átomos sean nulos. Así entonces, se adopta:

$$V_{AB} = Z'_B \gamma_{AB} \quad (74)$$

Naturalmente que las energías de repulsión entre núcleos siguen siendo  $Z'_A Z'_B R_{AB}^{-1}$ . No existe en realidad una sólida justificación teórica para la (74), pero aparentemente, así se compensan errores de signo opuesto introducidos por la anulación de las integrales de recubrimiento. Con esta parametrización, el método puede predecir los valores de equilibrio de las longitudes de unión, muy satisfactoriamente; y no aparecen discrepancias como la señalada para el  $H_2$ .

Los elementos de matriz  $U_{\mu\mu}$  son parámetros atómicos, pues representan la energía cinética de un electrón en  $\zeta_\mu$ , más la energía potencial de la interacción con su propio campo. Estos elementos de matriz podrían calcularse a partir de los OA's, pero en vista de la importancia de incluir en la teoría las energías relativas de los electrones 2s y 2p, y la dificultad de reproducir estos valores sin tratar explícitamente la capa interna, es preferible obtener estos parámetros a partir de los valores experimentales de los niveles atómicos de energía. En el nivel

de aproximación usado en la teoría CNDO, la energía de un carozo atómico y sus electrones de valencia, para un átomo o ión X (Li hasta F), con una configuración electrónica  $(2s)^m (2p)^n$ , viene dada por

$$E(X, 2s^m sp^n) = m U_{2s,2s} + n U_{2p,2p} + \frac{1}{2} (m+n)(m+n-1) \gamma_{xx} \quad (75)$$

puesto que todas las integrales de repulsión electrónica valen  $\gamma_{xx}$ . En general habrá varios estados que pueden obtenerse de la configuración  $2s^m 2p^n$ , pero en este nivel de aproximación, estos estados son todos degenerados. Para usar datos experimentales en el cálculo de  $U_{\mu\mu}$ ; tomaremos para el valor de la energía un promedio pesado por la multiplicidad de las energías de todos los estados posibles con la misma configuración electrónica. Para el átomo de carbono por ejemplo, la configuración  $2s^2 2p^2$  da lugar a los estados  $^3P$ ,  $^1D$  y  $^1S$ ; y entonces:

$$E(C, 2s^2 2p^2) = \frac{3}{5} E(C, ^3P) + \frac{1}{3} E(C, ^1D) + \frac{1}{15} E(C, ^1S)$$

Las integrales  $U_{2s,2s}$  y  $U_{2p,2p}$  pueden relacionarse con los potenciales de ionización o con las afinidades electrónicas referidas a estos estados. Por ejemplos, podemos escribir una expresión análoga a la (75) para la energía del catión atómico  $X^+$  formado al ionizarse un electrón 2p

$$E(X^+, 2s^m 2p^{n-1}) = m U_{2s,2s} + (n-1) U_{2p,2p} + \frac{1}{2} (m+n-1) (m+n-2) \gamma_{xx} \quad (76)$$

Y análogamente para la ionización de un electrón 2s. Los potenciales de ionización para orbitales 2s y 2p se obtienen entonces:

$$\begin{aligned} I_s(X, 2s^m 2p^n) &= E(X^+, 2s^{m-1} 2p^n) - E(X, 2s^m 2p^n) \\ &= -U_{2s, 2s} - (m+n-1) \gamma_{xx} \\ I_p(X, 2s^m 2p^n) &= E(X^+, 2s^m 2p^{n-1}) - E(X, 2s^m 2p^n) \\ &= -U_{2p, 2p} - (m+n-1) \gamma_{xx} \end{aligned}$$

También se podría haber considerado el anión  $X^-$ , obteniendo entonces las siguientes relaciones para las electroafinidades atómicas  $A_\mu$ :

$$-A_\mu = U_{\mu\mu} + (m+n) \gamma_{xx}$$

donde también  $\mu$  puede ser 2s ó 2p. Para poder tener en cuenta la tendencia de un OA tanto a ganar como a perder electrones, tomaremos el promedio de las expresiones para  $I_\mu$  y  $A_\mu$ :

$$-\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) = U_{\mu\mu} + (m+n - \frac{1}{2}) \gamma_{xx} = U_{\mu\mu} + (Z'_x - \frac{1}{2}) \gamma_{xx}$$

(77)

Como ya se ha especificado un procedimiento teórico para calcular las integrales  $\gamma$ , y existen valores experimentales de  $I_\mu$  y  $A_\mu$ , la (77) puede usarse para calcular  $U_{\mu\mu}$ . Aunque el procedimiento se ilustró para OA's 2s y 2p, es completamente análogo para OA's 3s, 3p y 3d. El problema es en algunos casos que las energías de los iones negativos no son tan bien conocidos como las de los positivos, por lo que algunos de estos valores



deben obtenerse haciendo algunas hipótesis adicionales, sobre las que no entraremos en detalles. La (77) es debido a una idea de Mulliken y permite reproducir mejor el eventual carácter polar de una unión, que si se hubieran usado sólo los potenciales de ionización.

Las únicas magnitudes que faltan ahora para que el método quede totalmente especificado son los parámetros de ligadura  $\beta_{AB}^{\circ}$ . Para estos se supone simplemente que:

$$\beta_{AB}^{\circ} = \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) \quad (78)$$

donde  $\beta_A^{\circ}$  depende ahora sólo de cuál sea el átomo A. Así pues sólo hace falta un parámetro para cada elemento. Y aquél es elegido de manera de obtener el mejor acuerdo posible con cálculos exactos de campo autoconsistente CLOA, realizados para moléculas diatómicas. Naturalmente que los coeficientes obtenidos por métodos "ab initio", están basados en una correcta normalización de la función de onda, usando todas las integrales de recubrimiento, mientras que la función de onda CNDO se normaliza despreciando los elementos extradiagonales de la matriz de recubrimiento. Para que la comparación de ambas funciones de onda tenga sentido, hay que tener en cuenta la diferencia citada. La ecuación original de Roothaan

$$\tilde{F} \tilde{C} = \tilde{S} \tilde{C} \tilde{E} \quad (79)$$

resulta, al despreciar el recubrimiento:

$$\tilde{F} \tilde{C} = \tilde{C} \tilde{E} \quad (80)$$

La ecuación completa se hace comparable a la aproximada si se aplica la transformación:

$$\tilde{\chi} = \tilde{S}^{1/2} \chi, \quad (81)$$

En efecto, reemplazando la (81) en la (79) y multiplicando a izquierda por  $\tilde{S}^{-1/2}$  se obtiene:

$$(\tilde{S}^{-1/2} \tilde{F}, \tilde{S}^{-1/2}) \tilde{\chi} = \tilde{\chi} \tilde{E}^v$$

La transformación (81) equivale a reemplazar la base original de OA's  $\tilde{\phi}$  por un nuevo conjunto obtenido de éste por

$$\tilde{\phi} = \tilde{\phi}, \tilde{S}^{-1/2}$$

Así pues, deberán compararse los coeficientes obtenidos por el método CNDO con los del cálculo utilizado para calibración previamente multiplicados por la matriz  $\tilde{S}^{1/2}$  según prescribe la (81). Con esto se completa la especificación del método. Usando ahora las ecuaciones (66) y (67) y reemplazando en ellas las expresiones adecuadas (74) y (77) resultan las ecuaciones del método CNDO/2.

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} = & -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z'_A) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{AA} \\ & + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z'_B) \gamma_{AB} \end{aligned} \quad (82)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^o S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (83)$$

Esta forma de  $F_{\mu\mu}$  muestra claramente el carácter autoconsistente de la teoría de una manera sencilla. El primer término es una electronegatividad fundamental del OA, muy relacionada con la escala introducida por Mulliken [7]. Los

términos restantes muestran como ésta se modifica por el entorno molecular real. El elemento diagonal  $F_{\mu\mu}$  se reduce a  $-1/2 (I_{\mu} + A_{\mu})$  si el orbital  $\phi_{\mu}$  contiene exactamente e un electrón ( $P_{\mu\mu} = 1$ ) y si todos los átomos tienen carga neta nula ( $P_{AA} = Z'_A$ ,  $P_{BB} = Z'_B$ ).

El cálculo puede "arrancarse" utilizando una primera aproximación tipo teoría de Huckel.

$$F_{\mu\mu}^{(0)} = - \frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu})$$

$$F_{\mu\nu}^{(0)} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad \mu \neq \nu$$

y se llega a la solución final mediante el procedimiento iterativo ya descripta.

Esta claro a esta altura que la parametrización recién descripta no es la única posible, y es uno de los puntos delicados de la teoría. En opinión del autor es particularmente delicada la elección de los parámetros de ligadura  $\beta_{AB}^0$ . Esto podría ser la fuente de las fallas más notorias del método. Seguramente debiera investigarse la posibilidad de hacer variar este parámetro con la distancia internuclear  $R_{AB}$  como primer paso de un intento de refinar la parametrización. De todas maneras, el hecho de utilizar los mismos parámetros para cualquier molécula arbitraria conlleva la convicción de que existe un juego de parámetros atómicos universalmente válido y transferible de molécula a molécula. Sería muy deseable que así fuera,

pero desgraciadamente no es posible por ahora demostrar la validez de esta presunción, ni teórica ni empíricamente. Los éxitos obtenidos por esta teoría, que son muchos, justifican con todo el esfuerzo de búsqueda.

## 2.B- Anulación intermedia del recubrimiento diferencial (INDO)

En el método CNDO las integrales del tipo  $(\mu\nu|\mu\nu)$   $\mu \neq \nu$ , son despreciadas todas las interacciones entre dos electrones en un mismo átomo A se representan por un único parámetro  $\gamma_{AA}$ , independientemente de su spin. De todo esto resulta, como ya se dijo, que el método no diferencia las energías de los distintos estados que pueden construirse a partir de una dada configuración electrónica. La separación de las energías de dichos estados, está asociada con las integrales de interacción electrónica del tipo de intercambio.

Para tomar parcialmente en cuenta, los términos de intercambio, el procedimiento más sencillo, que conserva la invariancia rotacional, consiste en conservar el recubrimiento diferencial monoatómico, sólo en integrales monocéntricas. Este método se conoce como "anulación intermedia del recubrimiento diferencial" (intermediate neglect of differential overlap: INDO) y fue introducido por Pople, Beveridge y Dobosh [8].

Los métodos CNDO/2 e INDO utilizan las mismas aproximaciones, salvo para los términos monoatómicos. Las expresiones correspondientes para los elementos de matriz del operador de Fock son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \mu\sigma)]$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B') \gamma_{AB} \quad \mu \text{ en el átomo A} \quad (84)$$

$$F_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad \mu \neq \nu,$$

ambos en A.

(85)

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad \mu \text{ en A } \nu \text{ en B.} \quad (86)$$

Si las funciones de la base son OA's s,p,d,...(pero no orbitales híbridos), muchas de las integrales monocéntricas se anulan por simetría. Puesto que hay sólo un OA de cada simetría s,px,py,pz,... en la base, todos los elementos no diagonales del operador de la interacción con los carozos, se anulan. Además las únicas integrales sobre dos electrones, monocéntricas, que no se anulan son:  $(\mu\mu | \mu\mu)$ ,  $(\mu\mu | \nu\nu)$  y  $(\mu\nu | \mu\nu)$  con  $\mu \neq \nu$ . Por lo tanto las ecuaciones (84) y (85) se reducen a

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A P_{\lambda\lambda} (\mu\mu | \lambda\lambda) - \frac{1}{2} P_{\lambda\lambda} (\mu\lambda | \mu\lambda)]$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B') \gamma_{AB} \quad \text{en el átomo A} \quad (84')$$

(84')

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu | \mu\nu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu) \quad \mu \neq \nu$$

(85')

Y ahora sólo resta especificar la manera de elegir las integrales monocéntricas. Veamos las integrales sobre dos electrones. Adoptando la notación de Slater y suponiendo siempre

que la base está construída con OA's de Slater-Zener, o sea que los orbitales 2s y 2p tienen la misma parte radial, adoptaremos las siguientes expresiones:

$$(ss|ss) = (ss|xx) = F^{(0)} = \gamma_{AA} \quad (87)$$

$$(sx|sx) = \frac{1}{3} G^{(1)} \quad (88)$$

$$(xy|xy) = \frac{3}{25} F^{(2)} \quad (89)$$

$$(xx|xx) = F^{(0)} + \frac{4}{25} F^{(2)} \quad (90)$$

$$(xx|yy) = F^{(0)} - \frac{2}{25} F^{(2)} \quad (91)$$

y expresiones totalmente similares para (ss|zz), etc. Estas son las integrales que hay que especificar, puesto que son las que no sea anulan. Los parámetros  $G^{(1)}$  y  $F^{(2)}$ , introducidos por Slater y Condon [9], se eligen empíricamente para cada elemento, y el criterio es lograr el mejor acuerdo posible con los valores experimentales de los niveles atómicos de energía. En cuanto a  $F^{(0)} = \gamma_{AA}$  se calcula de la misma manera que ya se expuso para el CNDO/2. Se ve de las ecuaciones (90) y (91) que siendo  $F^{(2)} \neq 0$ , resulta distinguible la interacción entre electrones en diferentes orbitales p.

Los valores de las integrales monoatómicas de la interacción con el carozo se hallan como en el CNDO/2 a partir de los promedios del potencial de ionización I y la electroafinidad A. Los detalles difieren levemente, pues ahora las expresiones para las energías  $E(X, 2s^m 2p^n)$  dependen explícitamente de las constantes  $G^{(1)}$  y  $F^{(2)}$ , pero la idea es la misma y el punto

no será desarrollado en más detalle. Con esto se completa la especificación del método INDO, ya que todos los demás aspectos de la parametrización son idénticos a la del CNDO/2. Ambos coinciden si se hace  $G^{(1)} = F^{(2)} = 0$ .

De lo que se acaba de exponer se desprende que los dos métodos deben dar resultados muy parecidos, toda vez que la distribución de spines no sea crucial en el problema, o sea en casi todos los casos de capas cerradas, y donde no se pretenda calcular interacciones entre spines.

### 3. MODELOS BASADOS EN LA TEORIA DE HUCKEL EXTENDIDA

El modelo que especificaremos ahora es debido, a Roald Hoffmann [5] y su formulación es casi contemporánea de la de los métodos basados en la anulación del recubrimiento diferencial. Consiste esencialmente en una reformulación de la clásica teoría de Huckel, sin recurrir a la hipótesis de recubrimientos diferenciales nulos.

El método parte de las primitivas ecuaciones de Huckel, en el nivel de aproximación que designamos CLOA

$$\sum_v (h_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (45')$$

donde  $h$  difiere del operador de Fock, en que incluye a las repulsiones internucleares.

Naturalmente que al conservar todos y cada uno de los elementos de la matriz de recubrimiento, la manera de "adivinar" los elementos de matriz  $h_{\mu v}$  debe ser mucho menos

sofisticada que en los métodos anteriores, pero en cambio, el retener todos los recubrimientos asegura que todas las interacciones son consideradas. Y esto es muchas veces esencial, en un análisis conformacional, por ejemplo. A este modelo lo designaremos por su sigla en inglés: EHT (extended Huckel theory). La parte crítica es claramente la parametrización, que debe ser extremadamente sencilla.

Los elementos diagonales  $h_{\mu\mu}$  se toman iguales a los potenciales de ionización de los estados de valencia atómicos, para cada elemento. O sea, son parámetros empíricos. Los elementos no diagonales  $h_{\mu\nu}$  se aproximan luego por :

$$h_{\mu\nu} = 0.5 K(h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu})S_{\mu\nu} \quad (92)$$

Esta parametrización fue propuesta originalmente por Mulliken [10] y probada en casos concretos por Wolfsberg y Helmholtz [11], exitosamente, por la que se conoce con el nombre de estos autores. Resta así sólo por elegir el valor de K en (92), lo que trataremos enseguida.

En este método, a diferencia de los descriptos anteriormente, la energía total se calcula simplemente como suma de energías orbitales. Esto es porque, aunque no resulta de inmediato aparente, la forma de elegir los  $h_{\mu\nu}$  simula dentro de las energías electrónicas la influencia de las repulsiones nucleares. Slater ha hecho notar [12] que la suma de las



energías de Hartree-Fock de cada electrón, es igual a la energía total menos la energía de repulsión internuclear, más la energía de repulsión interelectrónica. Los dos últimos términos se compensan aproximadamente, o al menos su diferencia es esencialmente constante (varía muy lentamente con las distancias), y entonces la simple suma de las energías orbitales, o mejor, de todos los electrones, se comporta muy aproximadamente como la energía molecular total.

El valor del parámetro  $K$  en la (92) debe elegirse de manera de obtener el mejor compromiso posible entre varios requisitos, puesto que debe ser válido para todas las moléculas. Por ejemplo, al aplicar el método al etano para estudiar la altura de la barrera de potencial para la torsión interna, se nota que esta altura depende de  $K$ ; varía linealmente con  $K$ , si  $K \geq 1,2$ . Las cargas y poblaciones de recubrimiento por otra parte se hacen independientes de  $K$ , siempre que  $K$  sea mayor que aproximadamente 1,6. Naturalmente  $K$  debe ser tal que reproduzca bien la barrera de potencial y las cargas, y éstas deben ser lo menos sensitivas posible frente a variaciones en el valor de  $K$ . La energía de ligadura, sin embargo se hace proporcional a  $K-1$  para  $K$  grande, e incluso excede el valor medido si  $K \gtrsim 10$ .

El criterio no es otro pues, que buscar al mejor acuerdo posible con el mayor número de magnitudes medidas; y el valor elegido debe servir igualmente bien para el mayor número posible de moléculas ensayadas. Si bien no existe acuerdo

absoluto sobre el valor óptimo de K, por lo menos éste ha sido acotado entre 1,75 y 2. En un estudio serio hecho con este método debieran ensayarse dos o tres valores de K dentro de ese rango, lo que desafortunadamente muchas veces se ha omitido.

Una vez elegido un valor de K de todas maneras, el método queda completamente especificado.

Si bien este método resulta aparentemente menos sofisticado que los anteriormente descritos, basados en la hipótesis del recubrimiento diferencial nulo, vale la pena insistir en que conserva todos los elementos de la matriz de recubrimiento S, lo que asegura en mucho mayor medida que retiene todas las interacciones electrostáticas posibles. Como veremos más adelante los métodos tipo CNDO o INDO no pueden reproducir por ejemplo, las interacciones dipolares intramoleculares. Y la hipótesis del recubrimiento diferencial nulo, puede ser bastante seria en el caso de orbitales tipo  $\sigma$ , donde la integral de recubrimiento puede ser tan grande como 0,8.

Resta la interesante cuestión de determinar si existe alguna relación entre ambos modelos. En un trabajo que no analizaremos aquí, Blyholder y Coulson han mostrado [13] que bajo ciertas condiciones particulares, entre las que se halla la de que la distribución de carga sea uniforme, las ecuaciones de Roothaan para una capa cerrada se reducen a una forma idéntica a las del modelo EHT. La cuestión está todavía, sin

embargo, lejos de poder darse por terminada.

### 3.A. Versión iterativo del modelo "EHT"

Se conocen algunos intentos de implementar un algoritmo iterativo basado en el modelo que llamamos EHT. Describiremos aquí sólo el que fue utilizado en este trabajo.

Lo que se buscó al desarrollar esta idea, fue corregir una de las deficiencias que más pronto se notaron del método EHT, especialmente al aplicarlo a moléculas con heteroátomos. Esta consiste en una exageración de las cargas, sobre todo en los centros más electronegativos. Esto revelaría que el método no da cuenta perfectamente de la repulsión entre electrones, puesto que la presencia de una gran densidad electrónica no inhibe que adicionales cantidades de carga sean atraídas al átomo más electronegativo. Para corregir esta dificultad, es razonable buscar de hacer la electronegatividad efectiva de un centro, función de su carga neta. En el marco de la teoría EHT, esto se logra haciendo que los elementos de matriz de  $h$  dependan de las cargas atómicas netas. El método está descrito en varios trabajos: el de Carroll et. al. [14], Rein et. al. [15] y Colombetti et. al. [16], por ejemplo.

Los elementos diagonales de la matriz de  $h$  se escriben entonces como función de  $q(X)$ , la carga atómica del átomo  $X$ , de acuerdo a la expresión:

$$h_{\mu\mu}(X) = A_{\mu}(X) q^2(X) + B_{\mu}(X) q(X) + C_{\mu}(X)$$

(93)

donde restan por especificar los parámetros  $A_\mu$ ,  $B_\mu$  y  $C_\mu$ . Para los elementos no diagonales se usa siempre la expresión de Wolfsberg- Helmholtz, (92). Los elementos de matriz dados por (93) se transforman adecuadamente, bajo una rotación de ejes.

El proceso se hace iterativo, según la siguiente expresión, sugerida por Hartree [17]

$$h_{\mu\mu}^{(n)} = h_{\mu\mu}^{(n-1)} \cdot (1 - \lambda) - \lambda [A_\mu q^{(n-1)^2} + B_\mu q^{(n-1)} + C_\mu] \quad (94)$$

Los supraíndices  $(n)$  y  $(n-1)$  se refieren a la  $n$ -ésima y  $(n-1)$ -ésima iteración. El parámetro de amortiguamiento  $\lambda$ , surge de la teoría de descensos rápidos (steepest descent) según el método de Mc Weeny [18] y permite lograr una rápida convergencia. Usualmente se toma  $\lambda = 0,1$ , siguiendo el trabajo de Carroll et.al. [14]. Para comenzar el proceso sólo hacen falta los valores de  $A(X)$ ,  $B(X)$  y  $C(X)$  y un conjunto inicial de cargas atómicas. Usualmente las iteraciones se continúan hasta que las cargas ya no varían dentro de una tolerancia preestablecida (usualmente se toma 0.01 en unidades de la carga electrónica).

Finalmente, los parámetros  $A_\mu$ ,  $B_\mu$  y  $C_\mu$  fueron establecidos por Basch, Viste, y Gray [19], para los elementos hidrógeno hasta argón. Estos autores ajustaron los parámetros  $A, B$  y  $C$  por el método de cuadrados mínimos, en la expresión

$$V = A q^2 + Bq + C$$

donde  $V$  es el potencial de ionización de los orbitales de valencia de los átomos, correspondiente a la ionización de un electrón  $s$  o  $p$  en la serie isoelectrónica  $s^m p^n$ , y  $q$  es la carga. Para el ajuste utilizaron todos los valores disponibles a partir de los datos de espectros atómicos, en hasta seis estados de ionización. Esto termina de especificar el método.

Naturalmente el parámetro  $K$  de la (92) es crucial, tanto en el método EHT como en su versión iterativa. Hasta ahora se ha intentado que el método resulte lo más general posible, utilizando un único  $K$ ; que se espera sea universalmente válido para todas las moléculas. Otra posibilidad, hasta ahora no explorada, sería la de utilizar un  $K$  distinto para cada tipo de unión química e incluso para las interacciones no ligantes en el sentido tradicional. El tema queda, por ahora, abierto.

#### 4. LA BASE DE ORBITALES ATOMICOS

Si bien no es la única posible, la base más frecuentemente utilizada, y la que se ha usado en todos los cálculos de que se da cuenta en este trabajo, es la base de orbitales atómicos hidrogenoides de Slater-Zener.

La parte radial  $R_{nl}(r)$  de las funciones atómicas hidrogenoides, consiste de polinomios en la distancia radial  $r$ , multiplicados por la exponencial  $e^{-\zeta r}$ , donde  $\zeta = Z/n$  es el "exponente orbital"; y  $Z$  la carga nuclear. Si se eligieran estas funciones para construir la base para un cálculo atómico o molecular que involucre a muchos electrones, muchas de las

integrales requeridas en el cálculo, resultarían extremadamente difíciles de evaluar, en buena parte debido a los complicados polinomios en  $r$ . Por otra parte, cuando se consideran en los cálculos, sólo los electrones de valencia, es necesario dar cuenta en el exponente orbital, del efecto de apantallamiento electrostático debido a los electrones de las capas interiores. Slater propuso [20] una forma analítica mucho más sencilla para  $R_{n\ell}(r)$ :

$$R_{n\ell}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (95)$$

que son funciones sin nodos, conocidas como orbitales de Slater-Zener (SZO). El exponente orbital  $\zeta$  de la (95) viene dado por

$$\zeta = \frac{Z-s}{n^*} \quad (96)$$

donde  $s$  es una constante de apantallamiento y  $n^*$  un número cuántico principal efectivo. Los parámetros  $s$  y  $n^*$  se determinan de manera de obtener los mejores valores posibles para, por ejemplo, los niveles atómicos de energía, los radios iónicos y atómicos, etc. Slater logró resumir todo este trabajo en unas pocas y sencillas reglas empíricas para calcular  $s$  y  $n^*$  en cada caso particular. Naturalmente estos OA's ya no son ortogonales; y su parte angular es la misma que la de las funciones hidrogenoides clásicas: los esféricos armónicos.

### III. ALGUNAS APLICACIONES DE LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

#### 1. INTRODUCCION

Con la creciente disponibilidad de funciones de onda moleculares, se hace imperativo disponer de procedimientos sistemáticos para obtener información acerca de las propiedades físicas y químicas de las moléculas, a partir de las funciones de onda calculadas. Son muchas las magnitudes calculables actualmente, y los procedimientos difieren según se trata de funciones de onda "ab initio" de Hartree-Fock o de funciones de onda obtenidas en la aproximación CLOA. Describiremos brevemente en este parágrafo, sólo los procedimientos para calcular las propiedades que fueron explícitamente estudiadas en este trabajo, a partir de las funciones de onda obtenidas por los métodos semiempíricos descriptos.

#### 2. ANALISIS POBLACIONAL DE MULLIKEN

El primero en desarrollar un formalismo para particionar la densidad electrónica total de una manera sencilla y susceptible de interpretación directa fue R.S.Mulliken [21]. La idea básica consiste en generalizar al caso poliatómico el sencillo procedimiento que puede deducirse para el caso de una molécula diatómica, con un OM - CLOA de dos OA's :  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$

$$\psi = c_\mu \phi_\mu + c_\nu \phi_\nu \quad \mu \in A \quad \nu \in B$$

En este caso, no importa si cada OA es puro o híbrido. Si el OM  $\psi$  está ocupado por N electrones (usualmente, y en particular si se trata de una capa cerrada,  $N=2$ ), esta población puede considerarse dividida en tres sub-poblaciones:

$$N\psi^2 = Nc_{\mu}^2 (\phi_{\mu})^2 + 2N c_{\mu} c_{\nu} S_{\mu\nu} (\phi_{\mu} \phi_{\nu} / S_{\mu\nu}) + N c_{\nu}^2 (\phi_{\nu})^2 \quad (97)$$

Tanto la función  $\psi$  como las tres funciones  $\phi_{\mu}^2$ ,  $\phi_{\mu} \phi_{\nu} / S_{\mu\nu}$  y  $\phi_{\nu}^2$ , son distribuciones normalizadas. Luego, al integrar ambos miembros de la (97) sobre todo el espacio, se obtiene la siguiente partición de N en tres partes:

$$N = Nc_{\mu}^2 + 2Nc_{\mu} c_{\nu} S_{\mu\nu} + N c_{\nu}^2 \quad (98)$$

Llamaremos a las sub-poblaciones  $Nc_{\mu}^2$  y  $Nc_{\nu}^2$ , poblaciones atómicas netas de los átomos A y B respectivamente y llamaremos población de recubrimientos a  $2N c_{\mu} c_{\nu} S_{\mu\nu}$ .

En el caso general ahora, de una molécula poliatómica, que contiene electrones en varios OM's, generalizaremos la (98) como sigue

$$N(i) = N(i) \sum_{\mu}^{oc} c_{\mu i}^2 + 2N(i) \sum_{\mu}^{oc} \sum_{\nu}^{oc} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (99)$$

expresión que definirá la población  $N(i)$  el OM  $\psi_i$ . Esta cantidad es normalmente (y en todos los casos que consideraremos) igual a 2.

Tomando como base lo (99), definiremos las siguientes



particiones: la población compartida entre los OA's  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$ , en el OM  $\psi_i$  será:

$$n(i; \mu, \nu) = 2N(i) c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (100)$$

La población compartida entre dos átomos A y B, en el OM  $\psi_i$  será:

$$n(i; A, B) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} n(i; \mu, \nu) \quad (101)$$

La población total compartida entre los OA's  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  será:

$$n(\mu, \nu) \equiv \rho_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{oc}} n(i; \mu, \nu) = N(i) S_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \quad (102)$$

donde  $P_{\mu\nu}$  es la ya definida matriz densidad

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{oc}} c_{\mu i} c_{\nu i}$$

A  $\rho_{\mu\nu}$  definida por (102) se la llama "matriz de poblaciones de recubrimiento" (overlap population matrix).

Las magnitudes definidas en (100), (101) y (102) tienen un sentido mucho más directo que los antiguos "órdenes de unión", de los que hubo varias definiciones no concordantes, en boga.

Todavía es posible definir otras subdivisiones de la población total; por ejemplo: la población en el OM  $\psi_i$  que reside en el OA  $\phi_\mu \in A$ :

$$n(i, \mu) = N(i) c_{\mu i}^2 \quad (103)$$

La población total compartida entre los átomos A y B:

$$n(A, B) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} n(\mu, \nu) = N(i) \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (104)$$

En general, cualquiera de los  $n$ 's puede ser positivo o negativo. En el caso de la (104) por ejemplo  $n(A,B) > 0$  corresponde a una interacción ligante y  $n(A,B) < 0$  a una interacción antiligante, como fue detalladamente discutido por Mulliken. Esta propiedad hace muy valiosa la definición (104), para una discusión cuantitativa de la interacción neta entre dos átomos, ligados o no en el sentido clásico, dentro de una molécula.

Una manera particularmente útil de particionar la población electrónica total, es la que permite repartirla sólo entre los centros atómicos. Puede notarse, en las ecuaciones (98) o (99) que la población total es una suma de poblaciones atómicas netas y poblaciones de recubrimiento (positivas o negativas). En el caso de dos centros (98) se ve muy claramente que el término de recubrimiento está relacionado de una manera totalmente simétrica con ambos centros, aún si éstos son distintos, y lo son por ende los coeficientes  $c_\mu$  y  $c_\nu$ . Se revela pues necesario asignar exactamente la mitad de la población atómica neta, a cada centro. Con esto, se definirían las poblaciones atómicas totales  $N(A)$  y  $N(B)$ , en el caso bi-céntrico:

$$N(A) = N(c_\mu^2 + c_\mu c_\nu S_{\mu\nu}) \quad \mu \in A \quad \nu \in B$$

$$N(B) = N(c_\mu c_\nu S_{\mu\nu} + c_\nu^2)$$

Naturalmente  $N(A) + N(B) = N$ . En el caso general, se definirán entonces las siguientes magnitudes. La población total (en el

sentido recíproco descripto) en el OM  $\psi_i$ , que reside en el OA  $\zeta_\mu \in A$ , será:

$$N(i, \mu) \equiv q_{i\mu} = N(i) c_{\mu i} (c_{\mu i} + \sum_{\nu \notin A} c_{\nu i} S_{\mu\nu}) \quad (105)$$

Esta es la llamada "matriz completa de cargas" (complete charge matrix).

La población del átomo A, que reside en el OM  $\psi_i$  será

$$N(i, A) = \sum_{\mu \in A} N(i, \mu) \quad (106)$$

La población total del OA  $\zeta_\mu$  en el átomo A

$$N(\mu, A) = \sum_i^{oc} N(i, \mu) \quad \mu \in A \quad (107)$$

La población total en el OM  $\psi_i$  será:

$$N(i) = \sum_{\mu} N(i, \mu) = \sum_A N(i, A) \quad (108)$$

La población total en el átomo A:

$$N(A) = \sum_i^{oc} N(i, A) = \sum_{\mu \in A} N(\mu, A) \quad (109)$$

Y el número total de electrones vendrá dado entonces por:

$$N = \sum_i^{oc} N(i) = \sum_{\mu} N(\mu, A) \quad (110)$$

Como N es la población total de electrones en la molécula, es necesariamente entero e igual al número de electrones explícitamente considerados. La definición (105) de  $N(i, \mu)$  tendría que ser tal que fuera siempre  $N(i, \mu) \geq 0$ . Mulliken ha hecho notar en su artículo ya citado, que al hacer efectivamente los cálculos, ocasionalmente aparecen valores muy levemente negativos.

En ocasiones esto puede deberse al efecto de redondeo en los cálculos previos, pero también puede resultar consecuencia de imperfecciones de la definición. Los caso en que esta anomalía se ha encontrado con todo sumamente escasos, y ello no le quita utilidad a las definiciones. Asimismo,  $N(\mu, A)$  definido en la (107), debiera ser siempre, no mayor que 2. En algunos cálculos se han encontrado valores de  $N(\mu, A)$  muy levemente mayores que 2, en particular para orbitales  $1s, 2s$  ó  $2p$ . Se aplica también en este caso el comentario anterior.

Debe notarse en todo caso que, en principio no existe, la noción de "un átomo particular en una molécula", salvo como una noción aproximada, esencialmente cualitativa. Aún con esta salvedad, las definiciones anteriores son de gran utilidad, como veremos.

A partir de ellas, es posible definir la carga total en el OA  $\phi_\mu \in A$

$$Q(\mu) = N_O(\mu) - N(\mu, A) \quad (111)$$

donde  $N_O(\mu)$  es el número de electrones en el OA  $\phi_\mu$ . Análogamente, definiremos la carga total en el átomo A

$$Q(A) = N_O(A) - N(A) \quad (112)$$

donde  $N_O(A)$  es el número de electrones de valencia, (que son los explícitamente considerados) en el estado fundamental del átomo libre, neutral, A. Estas cargas están naturalmente en unidades de +e.

La definición (112) difiere de la que se dió en la fórmula (69) para la carga neta. En efecto, si bien  $N_O(A) = Z'_A$ ,  $N(A) \neq P_{AA}$ , pues  $P_{AA}$  no incluye los términos de la (105) que dan cuenta de la población compartida asignada al átomo A.

$N(i)$  definido en la (108) es casi siempre igual a 2, y lo es en particular en cualquier sistema de capa cerrada.

### 3. ANALISIS POBLACIONAL DE ROPY

Muy recientemente, Keith R. Roby ha propuesto un procedimiento alternativo para llevar a cabo un análisis poblacional [22]. La idea central del método consiste en utilizar la técnica de operadores de proyección para aislar un subespacio determinado (por ejemplo aquél cuya base son los OA's de un átomo particular) del espacio de Fock molecular. Un operador proyección  $P$  es, por definición, tal que:

$$P^2 = P \quad P^\dagger = P$$

y representa unívocamente un subespacio de un espacio de Fock (o de Hilbert) dado. Sea  $D$  un operador densidad para el espacio. Entonces, de acuerdo al teorema de Gleason [23], y según el análisis del mismo dado por Mackey [24] y Jauch [25], la probabilidad de ocupación del subespacio representado por  $P$  es  $\text{tr}(DP)$ , donde  $\text{tr}$  significa la traza del operador  $DP$ :

$$\text{tr } DP = \sum_i \langle \psi_i | DP | \psi_i \rangle$$

A partir de este resultado, se pueden obtener muy directamente, definiciones para los números de ocupación y cargas atómicas en una molécula, con sólo definir apropiadamente los operadores densidad y proyección.

Ahora, por el teorema de Hohenberg y Kohn [26] el estado

fundamental de un átomo aislado  $A$  está completamente determinado por su operador densidad reducido, unieletrónico  $\rho_A$ :

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A} |\mu_A\rangle \lambda_{\mu} \langle \mu_A|$$

donde los kets  $|\mu_A\rangle$  son los orbitales de spin y  $\lambda_{\mu}$  la probabilidad de ocupación del orbital  $\mu_A$ . Un OA particular  $|\mu_A\rangle$  puede considerarse un subespacio unidimensional del espacio de Hilbert de un electrón. El proyector correspondiente  $P_{\mu}$  es:

$$P_{\mu} = |\mu_A\rangle \langle \mu_A|$$

Además, el conjunto de todos los OAs ocupados, es suficiente para definir completamente el estado del átomo aislado, cuando se han especificado las probabilidades  $\lambda_{\mu}$ . Este conjunto también es un subespacio del espacio molecular de Hilbert de un electrón y el proyector correspondiente es:

$$P_A = \sum_{\mu \in A} |\mu_A\rangle \langle \mu_A| = \sum_{\mu \in A} P_{\mu}$$

Sólo especificaremos aquí la aplicación de las anteriores definiciones, dentro de la aproximación CLOA. En este marco es, como ya sabemos

$$|i\rangle = \sum_{\mu} |\mu\rangle c_{\mu i}$$

o, en notación matricial:

$$|\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\phi}\rangle \tilde{C}$$

siendo, como ya se dijo

$$\tilde{C}^T \tilde{S} \tilde{C} = 1 \quad \tilde{S} = \langle \tilde{\phi} | \tilde{\phi} \rangle$$

El operador densidad  $\rho_{HF}$  en la aproximación de Hartree-Fock se caracteriza porque el número de orbitales moleculares de spin es igual al número de electrones, y todos los orbitales moleculares de spin tienen número de ocupación unidad:

$$\rho_{HF} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i|$$

Lo que sigue se aplica al caso Hartree-Fock CLOA, con sólo sustituir  $\rho_{HF}$  por  $\rho$  en las definiciones. La matriz densidad será la ya definida matriz  $P$ , (pero para CLOA, o sea sin el factor 2), que por comodidad escribiremos

$$\tilde{P} = N \tilde{C} \tilde{\lambda} \tilde{C}^T$$

Entonces  $\rho$  tiene el siguientes desarrollo CLOA:

$$\begin{aligned} \rho &= \left| \tilde{\psi} \right\rangle \tilde{\lambda} \left\langle \tilde{\psi} \right| = \left| \tilde{\zeta} \right\rangle \tilde{C} \tilde{\lambda} \tilde{C}^T \left\langle \tilde{\zeta} \right| \\ &= \left| \tilde{\zeta} \right\rangle \frac{1}{N} P \left\langle \tilde{\zeta} \right| \end{aligned}$$

Utilizando esta expresión para  $\rho$ , resulta para el "número de ocupación"  $n_\mu$

$$\begin{aligned} n_\mu &= N \operatorname{tr} \left| \tilde{\phi} \right\rangle \frac{1}{N} \tilde{P} \left\langle \tilde{\phi} \right| \left| \mu \right\rangle \left\langle \mu \right| \\ &= \left\langle \mu \right| \tilde{\phi} \rangle \tilde{P} \left\langle \tilde{\phi} \right| \left| \mu \right\rangle \\ &= \sum_{\nu, \lambda} S_{\mu\nu} P_{\nu\lambda} S_{\lambda\mu} \\ &= (\tilde{S} \tilde{P} \tilde{S})_{\mu\mu} \end{aligned} \tag{113}$$

donde las sumas se extienden sobre todos los OA's. Separando términos en la ecuación anterior, se obtiene:

$$n_{\mu} = P_{\mu\mu} + 2 \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{\lambda \neq \mu} S_{\mu\nu} P_{\nu\lambda} S_{\lambda\mu} \quad \mu \notin A \quad (114)$$

donde, si los OA's de cada átomo no son ortogonales entre sí, debe agregarse a las sumatorias la restricción  $\nu \notin A \quad \lambda \notin A$ .

La (114) debe compararse con su análoga en el formalismo de Mulliken, que es la (107), con  $N(i) = 1$ , pues seguimos refiriéndonos a orbitales moleculares de spin. Reemplazando la (105) en la (107), ésta última resulta:

$$N(\mu, A) = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = (PS)_{\mu\mu} \quad \mu \notin A \quad (107')$$

que obviamente no coincide con la (114).

Se muestra en el Apéndice II, a partir de la definición de Roby  $n_{\mu} = N \text{tr}(\rho P_{\mu})$  que  $n_{\mu}$  verifica

$$0 \leq n_{\mu} \leq 1 \quad \forall |\mu\rangle$$

cuando se hace referencia a orbitales moleculares de spin. Si se tratara de orbitales moleculares especiales, los límites serían:

$$0 \leq n_{\mu} \leq 2$$

El no cumplimiento estricto de estos límites, era, como dijimos, la principal crítica a la definición de Mulliken. Debe notarse con todo que, a poco que se analicen ambas definiciones se ve que su significado físico no es exactamente el mismo. En efecto, al aplicar el formalismo de los proyectores, la densidad electrónica compartida, como la que se halla en la zona de un enlace, es asignada íntegramente a todos los átomos que la comparten. Es decir, cuando se calcula por ejemplo el número de ocupación total



$n_A$  de un átomo  $A$  particular en una molécula:

$$n_A = \sum_{\mu \in A} N \operatorname{tr} \rho P_{\mu} = \sum_{\mu \in A} n_{\mu} = N \operatorname{tr} \rho P_A$$

este número de ocupación incluye densidad electrónica del átomo  $A$  junto con la totalidad de la densidad electrónica compartida con todos los demás átomos de la molécula, a menos que los subespacios definidos por  $P_A, P_B, \dots$ , sean ortogonales, lo que normalmente no ocurre. Esto último implicaría

$$P_A P_X = 0 \quad \forall X \neq A$$

pero esta condición sólo se cumplirá, al menos aproximadamente, para átomos  $A, X$  muy alejados entre sí en el marco molecular. Queda clara entonces la diferencia con la deficiencia (107') de Mulliken. Como consecuencia, las cargas atómicas totales calculadas según la definición de Roby:

$$q_A = N_O(A) - n_A$$

resultan casi indefectiblemente todas negativas, y su suma sobre todos los átomos de la molécula, distinto de cero. Esto hace mucho menos directa la interpretación de los resultados del formalismo de Roby que la de los formalismo de Mulliken. El formalismo de Roby no ha sido por ahora puesto a prueba en casos concretos, salvo por él mismo en su artículo ya citado, donde lo aplica a un conjunto de moléculas diatómicas. Este mismo autor propone en otro artículo [27] otras definiciones basadas en las técnicas de operadores proyección, de las cuales citaremos sólo las que son pertinentes al presente trabajo.

Si  $P$  es el proyector para un cierto subespacio y  $|f\rangle$  es cualquier vector del espacio total, la componente de  $|f\rangle$  en el subespacio es  $P|f\rangle$ , y su magnitud está medida por la norma de la proyección:

$$\|Pf\| = (\langle f|P^\dagger P|f\rangle)^{1/2} = (\langle f|P|f\rangle)^{1/2}$$

donde se han usado las propiedades  $P^\dagger = P$  y  $P^2 = P$ . Si  $|f\rangle$  está normalizado, vale la siguiente acotación:

$$0 \leq \|Pf\| \leq 1$$

donde  $\|Pf\| = 0$  implica que  $|f\rangle$  no tiene componente en el subespacio y  $\|Pf\| = 1$  quiere decir que  $|f\rangle$  pertenece íntegramente al subespacio.

En vista de lo que se acaba de exponer, la norma de la proyección puede utilizarse como una apropiada medida de la hibridización o de la localización. El orbital  $|v\rangle \in \Gamma$ , óptimamente hibridizado respecto del átomo  $A$ , es aquél que tiene máxima su componente  $\Gamma_A|v\rangle$ , y por lo tanto, máxima  $\|\Gamma_A v\|$ . Análogamente, el grado de localización de cualquier orbital molecular  $|i\rangle$  alrededor del átomo  $A$  viene medido por  $\|\Gamma_A i\|$ . Si esta norma vale 1 quiere decir que  $|i\rangle$  puede expresarse exactamente en términos de los OA's de  $A$  solamente. Las fórmulas correspondientes, en términos de las integrales de recubrimiento se deducen fácilmente a partir de las definiciones de los proyectores. Si  $S_{\mu\nu} = \langle\mu|\nu\rangle$  y  $\Gamma_{\mu i} = \langle\mu|i\rangle$ , resulta

$$\|\Gamma_A v\| = \left( \sum_{\mu \in A} S_{\mu v}^2 \right)^{1/2} \quad (115)$$

$$\|p_{Ai}\| = \left( \sum_{\mu \in A} B_{\mu i}^2 \right)^{1/2}$$

Estas son definiciones precisas de nociones expresadas muchas veces en forma confusa o apenas cualitativa.

#### 4. CALCULO DEL MOMENTO DIPOLAR ELECTRICO MOLECULAR

Denotando como siempre a la función de onda molecular por  $\psi$ , las componentes cartesianas del momento dipolar molecular  $\vec{\mu}$  vienen dadas por

$$\mu_x = -e \int \psi^* x \psi d\tau + e \sum_A Z'_A X_A \quad (117)$$

donde, como de costumbre,  $Z'_A$  es la carga efectiva del núcleo A, y  $x$  y  $X_A$  son coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente. Expresiones análogas a la (117) valen para las componentes y, z.

Para moléculas de capas cerradas, descritas por una función de onda construida con un único determinante de Slater, la (117) puede reescribirse:

$$\mu_x = -2e \sum_i^{oc} \int \psi_i^* x \psi_i dv + e \sum_A Z'_A X_A \quad (118)$$

donde la primera sumatoria se extiende sobre los OM's (doblemente) ocupados. En la aproximación CLOA, la integral de la (118) puede expresarse en términos de integrales sobre los OA's; y resulta:

$$\mu_x = -e \sum_{\mu} \sum_{\nu} \Gamma_{\mu\nu} X_{\mu\nu} + e \sum_A Z'_A X_A \quad (119)$$

donde

$$X_{\mu\nu} = \langle \mu | x | \nu \rangle$$

Reordenando los términos de la (119), reuniendo los que corresponden a un mismo átomo resulta:

$$\begin{aligned} \mu_x = -e \sum_A \left( \sum_v^A P_{vv} X_{vv} - X_A Z_A' \right) - e \sum_A \sum_{\mu \neq v}^A P_{\mu v} X_{\mu v} - \\ - e \sum_{B \neq A} \sum_{\mu}^A \sum_v^B P_{\mu v} X_{\mu v} \end{aligned} \quad (120)$$

Los tres términos de la (120) pueden ahora interpretarse fácilmente.

El primer término contiene las integrales dipolares que surgen de la densidad electrónica clásica. Para una base de orbitales de Slater-Zener s, p y d puros,  $X_{vv} = X_A$ ; esto, los centros de masa de las distribuciones electrónicas coinciden con los núcleos respectivos. Así pues, el primer término de la (120) puede escribirse:

$$\mu_x^{(1)} = e \sum_A X_A (Z_A' - P_{AA})$$

siendo, como ya se dijo,  $P_{AA} = \sum_v^A P_{vv}$ . Resulta entonces que

$(Z_A' - P_{AA})$  no es más que la carga neta, ya definida en la fórmula (69). Este término pues, da cuenta del momento dipolar debido a una distribución de cargas puntuales, iguales a las cargas netas y situadas en los núcleos.

El segundo término contiene las integrales dipolares que surgen de diferentes orbitales en el mismo átomo. Si  $P_{\mu v} \neq 0$ , o sea los orbitales están hibridizados en alguna medida, este término puede contribuir significativamente al momento dipolar. El origen físico de este término está en que, a diferencia de los orbitales

s, p y d, el centroide de carga de un orbital híbrido no está en el núcleo. Para átomos de la primera fila de la tabla periódica, las integrales de este tipo que no se anulan por simetría son  $\langle 2s | x | 2p_x \rangle$ ,  $\langle 2s | y | 2p_y \rangle$  y  $\langle 2s | z | 2p_z \rangle$ .

Todas ellas pueden calcularse analíticamente, si se usan orbitales de Slater-Zener.

Aún en los métodos tipo CNDO, no es posible despreciar los recubrimientos diferenciales al calcular momentos dipolares, pues la aproximación de cargas puntuales conduce habitualmente a resultados en completo desacuerdo con la experiencia.

El tercer término de la (120) aparece debido a los recubrimientos diferenciales de orbitales en átomos distintos. Las integrales dipolares bicéntricas que aparecen han sido calculadas por Coulson y Rogers [28] para orbitales de Slater-Zener. Esta contribución sin embargo, es habitualmente despreciada en todos los cálculos de momentos dipolares. Debe notarse que, por ejemplo en casos donde hay una fuerte interacción estérica entre dos o más átomos, los recubrimientos diferenciales entre orbitales de átomos distintos, pueden no ser en absoluto pequeños. Este hecho debe ser tenido en cuenta al interpretar los resultados.

C A P I T U L O   I I

APLICACION DE LOS MODELOS SEMI-  
EMPIRICOS DE LA TEORIA DE  
ORBITALES MOLECULARES AL ESTUDIO  
DE LA ISOMERIA ROTACIONAL

## CAPITULO II

### I. LA ISOMERIA ROTACIONAL

#### 1. INTRODUCCION

Uno de los más importantes objetivos de la física molecular, y que como tal atrae una muy considerable actividad, es el estudio de la forma tridimensional de las moléculas y especies iónicas. Una enorme proporción de las propiedades físicas y químicas de las moléculas depende fuertemente de los detalles de su conformación espacial. Los químicos orgánicos conocen desde hace mucho la dependencia de toda la química orgánica de la estereoquímica del carbono. De todo el vastísimo tema del análisis conformacional mencionaremos sólo en este párrafo, algunos tópicos relacionados con el problema de la isomería rotacional, en particular con la rotación alrededor de un único enlace simple, que en el caso de las moléculas estudiadas en este trabajo será el enlace C-C.

#### 2. PROPIEDADES MOLECULARES RELACIONADAS CON LA ISOMERIA ROTACIONAL

Según la conformación de cada molécula, ésta posee determinados elementos de simetría, que permiten clasificarla dentro de alguno de los grupos puntuales de simetría. Una vez establecido el grupo puntual a que pertenece la molécula, es posible asignar las frecuencias vibracionales (observables mediante espectroscopia infrarroja y Raman) a las diversas especies de simetría (o representaciones irreducibles) del grupo pertinente. Este es uno de los primeros objetivos que se persiguen en espectroscopia IR y Raman. Pero,

cuando uno de los modos normales de vibración, es una rotación interna, o torsión, cada rotámero estable pertenece generalmente a un grupo puntual distinto. Y las frecuencias de los modos normales de vibración están desplazadas en cada rotámero, respecto de los demás. De ahí entonces la enorme importancia de la isomería rotacional para la interpretación de espectros vibracionales.

También los espectros de difracción de electrones y de rayos X dependen de la isomería rotacional, pues cada rotámero produce su propio espectro, y éste varía inclusive con la amplitud de la oscilación torsional. Lo mismo puede decirse del espectro de resonancia magnética nuclear.

La diferencia de energías entre los distintos rotámeros, determina naturalmente la proporción de cada uno en una muestra a una dada temperatura, y por ende las intensidades relativas de las bandas vibracionales, y su variación con la temperatura.

Otras propiedades dependen no ya sólo de las diferencias de energías entre rotámeros, sino de la forma detallada de la curva de potencial para la oscilación de torsión. Por ejemplo, sea  $\varphi$  el ángulo de torsión,  $V(\varphi)$  el potencial correspondiente y  $\mu(\varphi)$  el momento dipolar correspondiente al rotámero caracterizado por el ángulo  $\varphi$ . El momento dipolar cuadrático medio de la molécula a la temperatura absoluta  $T$  se calcula entonces, en la estadística de Boltzmann, como:



$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \mu^2(\varphi) \exp[-V(\varphi)/kT] d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} \exp[-V(\varphi)/kT] d\varphi} \quad (121)$$

que obviamente depende de la forma de  $V(\varphi)$  y de la temperatura. El valor obtenido puede compararse luego con el valor experimental medido a partir de la constante dieléctrica. También puede compararse con el valor calculado a partir de la suma vectorial de momentos de unión. En este caso, el mayor o menor acuerdo proporciona una indicación cualitativa de la localización de los orbitales moleculares y del carácter polar de las uniones.

La variación del momento dipolar de una molécula en un solvente, respecto del valor para el compuesto aislado, depende de parámetros propios del soluto y solvente, pero también de la conformación de la molécula cuyo momento dipolar se mide. Si bien el estudio teórico por medio de la Teoría de Orbitales Moleculares, de las interacciones intermoleculares en una solución recién empieza a desarrollarse, la influencia de la conformación fue reconocida desde hace mucho tiempo. E incluso fueron desarrolladas fórmulas empíricas para relacionar los momentos dipolares, al estado puro y en solución, de una molécula [29], que incluyen el efecto, de la conformación, en particular de la rotación interna.

También el conocimiento de la forma de  $V(\varphi)$  puede permitir en principio, resolviendo la ecuación de Schrodinger para la oscilación de torsión calcular los niveles permitidos de energía y

las frecuencias previsibles para esta oscilación. A partir de los niveles de energía también es posible calcular la función de partición asociada con este grado de libertad, y luego a partir de ella, la contribución de la torsión a todas las magnitudes termodinámicas.

Muchas veces los niveles aparecen como sucesivos dobletes de muy pequeña separación. Esto conduce a una duplicación de la correspondiente banda IR y a todo un espectro entero en la región de micro-ondas.

También, conocido  $V(\phi)$  es posible hacer un desarrollo en serie de Fourier del mismo, lo que además de facilitar eventualmente el ajuste analítico de una  $V(\phi)$  dada numéricamente, y la solución de la ecuación de Schrodinger, proporciona las amplitudes de los sucesivos términos de la serie, que son obtenibles experimentalmente por medio de técnicas de IR, micro-ondas, o calorimétricas. Esto proporciona otro medio de contrastar resultados teóricos con experimentales.

Con lo expuesto, queda clara la importancia de estudiar el problema conformacional relacionado con la isomería rotacional de las moléculas. La utilización de los métodos de la Teoría de Orbitales Moleculares como herramienta para este estudio, agrega nuevas razones de mucho peso, a la importancia del tema.

## II. LOS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS EN EL ESTUDIO DE LA ISOMERÍA ROTACIONAL

### 1. INTRODUCCION

Todos los métodos experimentales citados en la sección I de este capítulo: espectroscopía IR, Raman, de difracción de electrones, de resonancia magnética nuclear, mediciones de momentos dipolares, mediciones calorimétricas y espectros de micro-ondas, pueden aportar información valiosa para dilucidar el problema de la isomería rotacional. Muchas veces sin embargo, los estudios experimentales sobre una molécula en particular, no han sido realizados, o los resultados experimentales disponibles no alcanzan para establecer sin ambigüedad el equilibrio rotacional, ni mucho menos la forma del potencial para la rotación interna.

La teoría de orbitales moleculares provee la herramienta teórica por excelencia para el estudio del problema. En efecto, la energía total correspondiente a cada ángulo  $\varphi$  de torsión, provee siquiera numéricamente, la función  $V(\varphi)$ , cuyos mínimos corresponderán a los rotámeros estables.

Si el problema de la isomería rotacional está perfectamente resuelto por la vía experimental, esto permite contrastar resultados de la teoría con los experimentales, para poner a prueba los primeros. Si no existe ninguna información experimental, los métodos teóricos permiten hacer predicciones razonablemente confiables,

sobre todo si el mismo método se ha aplicado con probado éxito a otras moléculas con similares características en lo que hace a la oscilación de torsión.

La situación intermedia se da con mucha frecuencia y es posiblemente la más interesante desde el punto de vista de la aplicación de los métodos teóricos. En esta situación, se dispone de algunos datos experimentales, que no bastan para resolver únicamente el problema; con lo que quedan abiertas varias posibilidades. El estudio teórico por medio de varios métodos distintos permite entonces establecer cuál de ellos reproduce mejor los valores de las magnitudes medidas. Una vez establecido esto, dicho método puede utilizarse para predecir otras propiedades. Los resultados teóricos permiten también el análisis de los métodos con el propósito de establecer cómo éstos reproducen los efectos individuales que contribuyen a la formación de la barrera, siempre que dichos efectos se puedan predecir "a priori" sobre la base de resultados experimentales o de consideraciones cualitativas suficientemente bien establecidas. En otras palabras, es posible así establecer en casos particulares, el origen físico de las barreras de potencial para la torsión; problema éste que está lejos de poder ser resuelto en general a pesar de los esfuerzos realizados hasta ahora.

## 2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

Esto es exactamente el propósito de este trabajo, que tiene por lo tanto un objetivo doble. Primero, examinar la capacidad

de los métodos semi-empíricos tipo CNDO o INDO, y EHT, para producir barreras de potencial  $V(\varphi)$  que coincidan razonablemente con lo que cabe esperar a priori, y con valores experimentales conocidos. A la vez, examinar el origen de las fallas encontradas lo más detalladamente posible, en términos cualitativos y cuantitativos. A esta altura del desarrollo de la teoría, este tipo de estudio es de la mayor importancia, pues son éstos resultados los que pueden permitir mejorar la parametrización utilizada o las aproximaciones involucradas en los modelos semi-empíricos.

El segundo objetivo es el de aportar argumentos teóricos al análisis del problema de la rotación interna de las moléculas estudiadas y producir los valores de algunas magnitudes relacionadas con la curva de  $V(\varphi)$ .

### III LAS MOLECULAS ESTUDIADAS

#### 1. ESTUDIOS PREVIOS

Las moléculas elegidas para este estudio fueron dos haluros de oxalilo: el cloruro y el fluoruro de oxalilo. El problema de la isomería rotacional de estas moléculas, en particular del cloruro, fue ampliamente debatido por varios autores.

Saksena y Kagarise han hecho un estudio del cloruro por espectroscopia ultravioleta [30] y por espectroscopia IR y Raman [31]. Otro estudio por estos dos últimos métodos es debido a Ziomek et.al. [32] y otro más es debido a Saksena et. al. [33]. Un estudio IR del sólido cristalino es debido a Kagarise [34] y un detallado análisis del espectro UV, a Sidman [35]. Otra interpretación del espectro UV fue publicada por Saksena et. al. [36]. Nuevamente los espectros vibracionales fueron estudiados por Hencher y King, en el caso del cloruro [37] y en el del fluoruro [38] y también los del cloruro, en los estados sólido, líquido y gaseoso, por Durig y Panum [39].

Existen también estudios de difracción de electrones del cloruro, debidos a Wierl [40] y, más recientemente, a Hjortass [41]. El momento dipolar fue medido por Martin y Partington [42] y su valor resulta ser de 0,92 Debyes.

El autor del presente trabajo ha hecho un análisis crítico de toda la bibliografía citada en dos artículos [43-44] en los que también se argumenta en favor de un equilibrio conformacional distinto

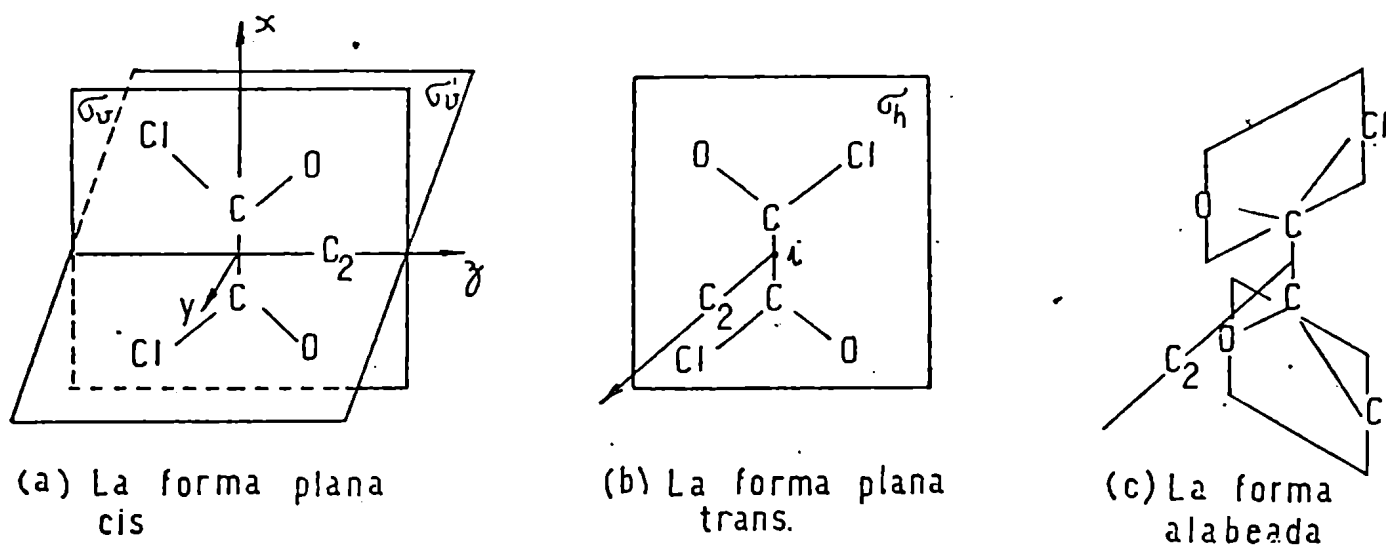
del considerado por todos los autores anteriores; sobre la base del estudio clásico de la interacción dipolar intramolecular y de la influencia de la repulsión estérica. Por ello, no se tratará el tema en este trabajo. Sólo diremos que las conclusiones de los autores de las referencias [30] a [39], que estudiaron el problema de la isomería rotacional por métodos de espectroscopía vibracional y U.V., discrepan notablemente entre sí. Estos autores además, sólo consideraron posibles rotámeros estables a las dos formas planas: trans y cis.

Este es pues un caso clásico de los mencionados en la sección anterior, donde la información experimental disponible no basta para determinar unívocamente el problema de la isomería rotacional ni la forma del potencial para la rotación interna. De acuerdo a lo expuesto en la sección anterior, estas moléculas constituyen un excelente campo de aplicación de los métodos teóricos.

## 2. GRUPOS DE SÍMETRIA A QUE PERTENECEN LAS MOLECULAS

Tanto en el caso del cloruro, como en el del fluoruro de oxalilo, los dos rotámeros planos y el rotámero alabeado en el que los dos planos definidos por los grupos XCO ( $X=F, Cl$ ) forman un ángulo distinto de 0 y de  $180^\circ$ , pertenecen a grupos de simetría distintos. En la Fig. I se muestran los elementos de simetría de las tres conformaciones citadas, para el cloruro de oxalilo

Fig.1 Posibles formas isoméricas del cloruro de oxalilo



La forma plana cis pertenece al grupo puntual  $C_{2v}$ , la trans al grupo puntual  $C_{2h}$  y la forma alabeada (o Staggered) al grupo  $C_2$ . Utilizando las técnicas habituales de teoría de grupos es posible clasificar los 12 nodos normales de vibración en las especies de simetría del grupo pertinente. La Tabla I muestra el número de vibraciones normales en cada especie de simetría y su actividad Raman e infrarroja.



**TABLA 1:** Número de vibraciones normales en cada especie de simetría y su actividad

Clase	Forma plana cis ( $C_{2v}$ )				Clase	Forma plana trans ( $C_{2h}$ )				Clase	Forma alabeada ( $C_2$ )			
	Número de vibrac.	Actividad		Infrar.		Número de vibrac.	Actividad		Infrar.		Número de vibrac.	Actividad		Infrar.
		Raman					Raman					Raman		
$A_1$	5	+(P)	+		Ag	5	+(P)	-		A	7	+(P)	+	
$A_2$	2	+(D)	-		Au	2	-	+						
$B_1$	4	+(D)	+		Bg	1	+(D)	-		B	5	+(D)	+	
$B_2$	1	+(D)	+		Bu	4	-	+						

En la columna de actividad Raman, P indica líneas polarizadas y D, despolarizadas.

La asignación de las bandas observadas en los aspectos difiere, como se ve, según el rotámero que se considere. Por ejemplo, mientras que para los rotámeros cis y alabeado, deben esperarse doce frecuencias normales con actividad Raman, para el trans sólo son de esperar seis. Es de notar que la frecuencia de la rotación interna no ha sido observada, pues debe ser muy baja, y hallarse en el infrarrojo lejano. Sólo Durig y Hanum [39] adjudicaron una banda observada en  $55\text{ cm}^{-1}$  a la oscilación de torsión del rotámero más estable del cloruro de oxalilo.

C A P I T U L O    I I I

*METODOS DE COMPUTO,  
RESULTADOS Y DISCUSION*

## I. METODOS DE COMPUTO UTILIZADOS

### 1. MODELOS SEMI-EMPIRICOS Y PROGRAMAS DE COMPUTO

Los modelos semi-empíricos aplicados a este estudio fueron cuatro: CNDO/2 e INDO, y EHT e IEHT ("iterative extended Huckel theory"). Los programas de cómputo utilizados como base para implementar los cálculos fueron obtenidos a través del "Quantum Chemistry Program Exchange" (QCPE) de la Universidad de Indiana, E.E.U.U., y se describen a continuación a) Programa QCPE -141: "CNINDO". Este es un programa en FORTRAN IV diseñado para implementar cálculos autoconsistentes en los niveles de aproximación CNDO/2 e INDO, descriptos en el Capítulo I. Está preparado para calcular, en casos de capas cerradas o abiertas. Permite estudiar moléculas de hasta 35 átomos, o que requieran hasta 80 orbitales atómicos en la base.

Al implementar el método CNDO/2, pueden estudiarse moléculas que contengan cualquier átomo, desde H hasta Cl inclusive. La base utilizada es de orbitales atómicos de Slater-Zener, y se adjudica un orbital ( $1s$ ) a cada hidrógeno, 4 orbitales ( $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) a cada átomo de la primera fila de la tabla periódica y 9 orbitales ( $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{z^2}$  y  $3d_{x^2-y^2}$ ) a cada átomo de la segunda fila.

La aproximación INDO sólo puede implementarse para moléculas que contengan cualquier átomo, desde H hasta F.

Los datos a suministrar como entrada son :el nivel de aproximación (CNDO ó INDO), la especificación de si el cálculo es

de capa abierta o cerrada, el número de átomos, carga y multiplicidad de la molécula y las coordenadas y número atómico de cada átomo.

El sistema de coordenadas elegido en todos los casos se determinó como sigue: el eje  $z$  coincide con el eje  $C-C$ , el eje  $x$  coincide con el eje de simetría  $C_2$  y el eje  $y$  es tal que forme con los otros dos una terna ortogonal directa. El ángulo de rotación interna  $\phi$  se tomó en todos los casos igual a cero en la posición Trans.

b) Programa QCPE-64: "EXTHUC". Este programa también está escrito en FORTRAN IV y permite implementar los cálculos del modelo EHT, tal como se describió en el Capítulo I. Permite estudiar moléculas de hasta 35 átomos o que requieran hasta un máximo de 140 orbitales atómicos en la base. Los átomos involucrados pueden ser cualesquiera, desde H hasta Cl inclusive. La base utilizada es la misma descrita en el caso anterior, pero sin orbitales  $d$ .

La información de entrada consiste de: las coordenadas de los átomos y su número atómico, las correspondientes exponentes de Slater definidos en la ecuación (96) y las "integrales Coulombianas"  $h_{\mu\mu}$  de la fórmula (92). Estas últimas se obtuvieron, para los orbitales  $2s$  y  $2p$  requeridos, del trabajo de Linze y Jaffé [45].

A partir entonces de la matriz de recubrimiento, el programa construye la matriz del hamiltoniano, y permite varias opciones para la proporcionalidad entre  $h_{\mu\nu}$  y  $S_{\mu\nu}$ . En el presente trabajo se usó la aproximación de Wolfsberg-Helmholtz (92) y el programa se

procesó en todos los casos, para dos valores del parámetro  $K$ : 2 y 1,75.

El programa proporciona a la salida, un análisis poblacional de Mulliken: la matriz de poblaciones de recubrimiento definida en la ecuación (102) y la matriz completa de cargas, definida en la ecuación (105).

c) Programa QCPE-256: "EHT-SPDF". Este también es un programa en FORTRAN IV. Permite implementar los cálculos de los modelos EHT e IEHT. Las moléculas a estudiar pueden contener hasta átomos de la cuarta fila de la tabla periódica.

La base utilizada también es de Slater-Zener y eventualmente pueden incluirse orbitales  $d$ ; opción que no fue utilizada. La información requerida a la entrada incluye: el número de átomos, el número de pares electrónicos de la capa cerrada, el valor de  $K$  de la fórmula de Wolfsberg-Helmholtz. Al implementar el esquema iterativo: el valor del parámetro de amortiguamiento  $\lambda$  de la ecuación (94) y el valor de la tolerancia para la variación de las cargas de una iteración a la siguiente. Estos parámetros se tomaron iguales a 0,1 y 0,001 respectivamente. Además, los valores de los parámetros  $A_p(x)$ ,  $F_p(x)$  y  $C_p(x)$  de la ecuación (93) que fueron obtenidos de la referencia [19]. También naturalmente todos los datos especificados en el programa anterior, b).

En todos los casos, la cantidad de memoria principal requerida para procesar las moléculas estudiadas es de alrededor de 250 Kbytes.

Todos los programas fueron oportunamente modificados para incluir cálculos no programados en las versiones originales, como se detallará en la discusión, más adelante.

## II. RESULTADOS Y DISCUSION PARA EL CLORURO DE OXALILO

### 1. INTRODUCCION

Para cumplir el doble propósito de este trabajo, enunciado en el Capítulo II, el estudio de esta molécula resulta particularmente adecuado, puesto que, por un lado son conocidos los resultados experimentales ya mencionados en dicho capítulo, sección III. Pero además, los enlaces C-O y C-Cl son polares; es decir los cuatro enlaces del C son los heteroátomos de los extremos, contribuyen al momento dipolar neto de la molécula. La interacción dipolo-dipolo intramolecular debe contribuir pues, de manera significativa a la formación de la barrera de potencial para la rotación interna. La energía de esta interacción fue estudiada en detalle por el autor de este trabajo en una publicación anterior [44].

Adicionalmente, la interacción de repulsión estérica entre los átomos de cloro debe también contribuir de manera importante a la energía, en las proximidades de la posición cis. En efecto, el radio de van der Waals del cloro es de  $1,80 \text{ \AA}$  mientras que en la posición cis, en la que éstos átomos están más próximos, su separación es de  $2,90 \text{ \AA}$ .

Si no hay desplazamientos significativos de carga ni variaciones de poblaciones de recubrimiento, al variar el ángulo de rotación interna, aquéllos dos efectos deben tener una influencia decisiva en la formación de la barrera de potencial para dicho grado de libertad.

Así pues, los resultados teóricos servirán también para evaluar la capacidad de los métodos utilizados para reproducir la influencia de dichos efectos sobre la barrera de potencial.

Además las moléculas que contienen heteroátomos han sido comparativamente poco estudiadas por métodos teóricos, lo que le agrega interés a esta investigación.

## 2. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MODELO CNDO/2 Y DISCUSION

Utilizando este modelo se calcularon cargas atómicas, energía total y momento dipolar, como funciones del ángulo de torsión  $\varphi$ . En todos los casos  $\varphi = 0$  corresponde a la posición trans. También se calcularon, como funciones de la misma variable, las poblaciones de recubrimiento C-C, C-O, C-Cl y Cl-Cl. Adicionalmente se aislaron las contribuciones a la energía  $E^{\text{core}} = T + V_{\text{ne}}$  y  $(V_{\text{ee}} + V_{\text{nn}})$ , para estudiarlas como funciones de  $\varphi$ .

a) Este modelo predice que las cargas atómicas son esencialmente constantes como funciones del ángulo de torsión, calculadas tanto en el formalismo de Mulliken como en el de Roby. La máxima variación, al recorrer  $\varphi$  su rango de variación es de aproximadamente 0,01, en los valores de Mulliken valor cercano al límite de confiabilidad de un análisis poblacional



y de 0,1 en los valores de Roby. Los valores son naturalmente distintos según ambos formalismos, pero en ambos se observa la misma constancia al variar  $\varphi$ . En la Tabla II se muestran dichos valores, para 0, 90° y 180°. Para aplicar el formalismo de Roby, se programó el algoritmo correspondiente, según la fórmula (113) y se agregó dicho segmento al programa original.

Las poblaciones de recubrimiento de Mulliken también resultan ser constantes, al variar  $\varphi$ , dentro de una tolerancia de aproximadamente 0,05. Estos valores se muestran en la Tabla III, para 0, 90 y 180°. Las variaciones relativas revelan un aspecto interesante. Mientras que para los átomos ligados son muy pequeñas, y tienen el signo correcto, la población de recubrimiento Cl-Cl es, si bien pequeña, positiva, y sorprendentemente, aumenta casi 50 veces al pasar de la conformación trans a la cis. Recuérdese que, Mulliken mostró en su trabajo ya citado [21] que las poblaciones de recubrimiento pueden tomarse directamente como una medida de la intensidad de la interacción ligante(o antiligante, según el signo) de los átomos involucrados. O, en la terminología de dicho autor, de la "fuerza" ligante o antiligante.

Quiere decir entonces que, según este modelo, la interacción entre átomos de cloro, no sólo es ligante (tiende a estabilizar la molécula) a través de todo el rango de  $\varphi$ , sino que además aumenta 50 veces en intensidad al acercarse los átomos de cloro entre sí hasta interpretarse profundamente sus radios de van der Waals. La repulsión estérica que seguramente cabe esperar, y que debe ser particularmente intensa en la posición cis y las

inmediatamente vecinas, no es entonces reproducida por este modelo. Más bien, por el contrario, aparece una interacción opuesta a la esperada. Veremos que, consistentemente, se observa lo mismo en la curva para la energía total.

b) La energía total como función de  $\varphi$  se muestra en la Figura 2. Esta curva predice que el rotámero cis debe ser el único estable. El rotámero trans se halla 6,5 Kcal/mol, en el máximo de la curva. Estos resultados están por lo pronto en franco desacuerdo con los resultados experimentales conocidos. En efecto, los espectros IR y Raman [31-39] demuestran en forma concluyente, a partir de la variación de la intensidad de ciertas bandas con la temperatura y la desaparición de éstas u otras en el cristal, que debe necesariamente haber dos rotámeros estables, coexistiendo aún a temperatura ambiente. Lo que no pueden los espectros vibracionales por sí solos es determinar cuáles deben ser esos rotámeros.

Además, la energía de la interacción dipolar intramolecular, se hace máxima en la posición cis, y lo mismo ocurre con la repulsión estérica entre átomos de cloro, que debiera ser el efecto dominante en dicha posición. Se manifiesta pues otra vez en la energía, la misma ausencia de la repulsión estérica que ya se mostró en las poblaciones de recubrimiento.

Fallas análogas del modelo CNDO/2 han sido ya señaladas por algunos autores, en otros casos. Veillard [46] por ejemplo, mostró recientemente que "el método CNDO/2 no logra representar adecuadamente las propiedades conformacionales de las moléculas

Hm A - BH<sub>n</sub> y sus derivadas por sustitución, cuando ambos átomos A y B tienen uno o dos pares electrónicos no ligantes. Esto contradice la afirmación que el método CNDO/2 es válido en general para moléculas de las que puede considerarse que tienen sólo enlaces localizados".

De acuerdo a lo visto en el presente caso, parece haber una clase aún más amplia que la señalada por Veillard, de moléculas con "enlaces localizados", a las que no es lícito aplicar el método CNDO/2. Volveremos a examinar esta cuestión más adelante.

También Mollendal, en un estudio de moléculas del tipo CH<sub>2</sub>X - CYO por el método CNDO/2 [47], decidió no incluir a CH<sub>2</sub>Cl-C Cl O debido al resultado, contradictorio con la evidencia experimental [48-49], que el conformero cis era 10Kcal/mol más estable que el trans. También en este caso estudiado por Mollendal se nota la misma incapacidad del método para representar a la repulsión estérica.

Lo realmente inesperado es que, como ya notamos para el cloruro de oxalilo, la interacción ligante entre átomos de cloro, crezca 50 veces al pasar de trans a cis. Esto no se había hecho notar nunca antes, pero es de gran importancia, pues implica no sólo que el método no reproduce la interacción estérica, sino que además predice un efecto inverso a ella.

c) En vista de los resultados que se acaban de exponer, se consideró del mayor interés estudiar por separado las contribuciones a la energía  $E^{\text{core}} = T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$ , donde naturalmente T es

la energía cinética,  $V$  es energía potencial y los subíndices  $n$  y  $e$  representan a núcleos y electrones respectivamente. Si se analiza el origen de cada término en la fórmula (70), se ve que

$$E^{\text{core}} = T + V_{ne} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \quad (122)$$

Este cálculo también debió programarse especialmente, para agregarlo al programa original, que no lo prevía. En cuanto a  $V_{nn}$  puede calcularse directamente como  $E_{\text{TOT}} - E_{\text{elec}} = V_{nn}$ . Los resultados se muestran en la Figura 3, como funciones de  $\psi$ . La curva de  $E^{\text{core}}$  presenta un máximo, y la de  $(V_{ee} + V_{nn})$  un mínimo, en ambos casos muy cerca de los  $85^\circ$ , medidos como siempre, desde la conformación trans.  $V_{ee}$  y  $V_{nn}$  tienen ambas el mismo comportamiento cualitativo que su suma.

Lamentablemente no es posible, a partir de los resultados del programa implementado, separar las contribuciones atractivas y repulsivas, a la energía total

$$E_{\text{TOT}} = (T + V_{ee} + V_{nn}) + V_{ne} = V_{\text{rep}} + V_{\text{at}}$$

por lo cual no es posible establecer si la curva de potencial que el método predice es predominantemente atractiva o repulsiva. Tampoco es posible estudiar por separado a la energía cinética.

Las curvas de la Fig.3 sin embargo, sugieren que una posible explicación para la curva de la energía total (Fig. 2) además de las ya expuestas, consistiría en suponer que la energía cinética es subestimada en este caso, y que este efecto se hace cada vez más

importante, cuando el ángulo  $\varphi$  pasa, de aproximadamente  $85^\circ$ , a  $180^\circ$ (cis).

Nótese que, como ocurre normalmente, la variación en la energía total es muchos menor que las variaciones de sus contribuciones por separado, como funciones de  $\varphi$ .

d) Cabe esperar en cambio, que los momentos dipolares correspondientes a cada conformación, resultan mucho mejor reproducidos en este modelo, puesto que, como ya se dijo en el Capítulo I Sección III-4, se calculan despreciando sólo el recubrimiento entre orbitales en átomos distintos. La Fig.4 muestra la curva del momento dipolar obtenida con el CNDO/2, como función del ángulo de torsión. También se muestra en la misma figura la curva del momento dipolar obtenido por simple suma vectorial de los momentos de unión tabulados en la Ref.50. El acuerdo es excelente, entre  $0^\circ$  y  $120^\circ$ . Desde  $120^\circ$  hasta  $180^\circ$ , los valores del CNDO/2 decrecen un poco, y ambas curvas se separan.

Como no puede hallarse ninguna razón física que justifique el decrecimiento del momento dipolar en la vecindad de la forma cis, cabe suponer que los recubrimientos despreciados se hacen importantes para el cálculo en ese rango. Esta podría con todo, no ser la única razón del decrecimiento observado, por lo que el punto justificaría una investigación teórica más profunda.

El acuerdo entre ambas curvas mencionadas de la Fig. 4, salvo en el rango señalado, apoya la validez del modelo basado en la suma de los momentos de unión, para el momento dipolar. Esto

implica que los orbitales de los pares electrónicos están bastante localizados, y que esta localización no se altera al variar  $\varphi$ . También como consecuencia, se convalida la curva de la energía de la interacción dipolar intramolecular, obtenida por el autor del presente trabajo e informada en una publicación anterior [44].

### 3. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MODELO EHT Y DISCUSION

Utilizando este modelo se calcularon, tal como con el CNDO/2, las cargas atómicas, poblaciones de recubrimiento C-C, C-O, C-Cl y Cl-Cl, energía total, y momento dipolar, como funciones del ángulo  $\varphi$  de rotación interna.

También se calcularon en este caso, la medida de la hibridización de los orbitales de los carbonos entre sí, y de los del carbono con los del oxígeno. También se calculó el cociente de la población en el orbital s del carbono sobre la población total en los orbitales p del mismo átomo.

Adicionalmente, se calcularon los niveles de energía de la rotación interna, mediante un potencial aproximante del obtenido con el modelo EHT. Se calculó también la frecuencia de la oscilación armónica correspondiente y algunas magnitudes termodinámicas relacionadas con ella. También se hizo un desarrollo de Fourier de la energía.

Salvo cuando se dice explícitamente lo contrario, los resultados que se informan a continuación, corresponden al valor 2 de la constante K de la aproximación de Wolfsberg-Helmholtz.

a) Las cargas atómicas totales, calculadas por el formalismo de Mulliken, que se muestran en la Tabla 2, para 0,90 y 180°, resultan

notoriamente exageradas. Ya se señaló en el Capítulo I, que esta característica se observa con gran frecuencia en los resultados obtenidos con este modelo. La Tabla I también muestra las cargas obtenidas por el formulismo de Roby.

Naturalmente los valores obtenidos por ambos formalismos son distintos y difieren también de los correspondientes, del modelo CNDO/2. Sin embargo, resultan ser también constantes frente a variaciones del ángulo  $\varphi$ , dentro de la misma tolerancia que ya se especificó para el CNDO/2.

También las poblaciones de recubrimiento de Mulliken, aunque distintas de las obtenidas con el CNDO/2, son esencialmente constantes a través de todo el rango de variación de  $\varphi$ . Una diferencia importante con los resultados del CNDO/2, es que la población de recubrimiento entre átomos de cloro, comienza con un muy pequeño valor positivo para la forma trans ( $\varphi = 0$ ), (posiblemente debido a una interacción de van der Waals entre ambos átomos) y termina con un valor negativo, mucho mayor en valor absoluto, para la forma cis ( $\varphi = 180^\circ$ ). Aunque sólo se dan los valores para  $\varphi = 0, 90$  y  $180^\circ$ , los átomos de cloro resultan tener una interacción antiligante a través de casi todo el rango de  $\varphi$  (a partir de aproximadamente  $\varphi = 40^\circ$ ), cuyo valor absoluto crece con  $\varphi$ . Esto está mucho más de acuerdo con lo esperable, debido a la interacción estérica, y se observa, coherentemente, también en la curva para la energía total.

En cuanto a la medida de la hibridización total entre orbitales de ambos carbonos, calculada orbital por orbital según la definición de Roby (115), es de 1.44, y naturalmente, independiente de  $\varphi$ . La hibridización total entre los orbitales del carbono y los del oxígeno, vale 1,4948 ; 1,5401 y 1,4948 para  $\varphi = 0,90$  y  $180^\circ$  respectivamente. Será útil comparar estos valores, con los correspondientes al fluoruro, más adelante.

b) La Figura 5 muestra la barrera para la rotación interna obtenida con este modelo. Esta curva predice un rotámero estable, muy aproximadamente a  $85^\circ$  medidos desde la posición trans (y naturalmente su simétrico a  $-85^\circ$ ); rotámero que coexistirá con el trans, el que tendrá un ángulo de rotación muy amplio y una energía mayor que 3.88 Kcal/mol por encima del mínimo de la curva. La forma cis resulta tener una energía 14,75 Kcal/mol por encima del mínimo.

La curva obtenida con este método resulta completamente razonable, de acuerdo a los siguientes criterios.

i) Los dos valores medidos para la altura de la barrera de potencial que separa a los dos rotámeros que coexisten a temperatura ambiente son : 2,8 [31] y 2,2 Kcal/mol [39]. Ambos valores fueron obtenidos a partir de las relaciones de intensidades de dos bandas Raman, a diferentes temperaturas. El acuerdo con el valor calculado para la diferencia de energías entre los rotámeros alabeado y trans, es completamente satisfactorio. Los autores de las mediciones consideraron sin embargo a los rotámeros trans y cis como los más probables.



ii) El equilibrio conformacional predicho por la curva EHT está en mucho mejor acuerdo sin embargo con el estudio de difracción de electrones realizado por Hjortass [41], quien encontró que, suponiendo que la oscilación torsional alrededor del enlace C-C tenía una gran amplitud, se obtenía un mucho mejor ajuste con la curva observada para la distribución radial. Y efectivamente la curva teórica obtenida predice una gran amplitud para la oscilación torsional centrada en la forma trans. Naturalmente, la curva de potencial calculada, implica que deberán reasignarse las bandas de los espectros Raman e IR.

iii) El momento dipolar del cloruro de oxalilo: 0,92 D, fue medido en solución de benceno, a 20°C [42]. Los mismos autores de la medición, Martin y Partington, señalan para otros compuestos, una diferencia apreciable entre los valores del momento dipolar del compuesto puro, gaseoso, y en solución. Esta diferencia no se observó sin embargo en el cloruro de oxalilo. Por otra parte, Buckingham y Le Fevre [29], derivaron fórmulas empíricas capaces de relacionar los momentos dipolares de un compuesto, puro y en solución, como ya se señaló en el Capítulo II, Sección I. De acuerdo a la fórmula que mejor reproduce los resultados observados (ecuación (2) del trabajo citado), los momentos dipolares del cloruro de oxalilo, puro y en solución, coinciden si se anula una magnitud  $x$ , que es proporcional al coseno del ángulo de torsión:

$$x = K \cos \varphi$$

Claramente  $x = 0$  para  $\varphi = 90^\circ$ ; y la diferencia de los momentos dipolares se hace inobservable si  $x \approx 85^\circ$ . El valor de  $\varphi$  para el que se da el mínimo de la curva de energía EHT, coincide también entonces con la observación experimental recién descripta.

iv) Los ángulos de torsión del rotámero estable, son bien conocidos para varios oxalilos sustituidos, a través de numerosas evidencias experimentales [51]. En la Tabla 4, se dan los resultados conocidos para ellos. Salvo en el caso en que el sustituyente es hidrógeno, todos los demás tienen conformaciones estables no-planas, cuyo ángulo es en general tanto mayor, cuanto mayor es el volumen (radio de van der Waals) del sustituyente. El cloruro de oxalilo encaja perfectamente en esa tabla, con el ángulo hallado con el EHT.

v) La curva para la interacción clásica de los momentos de unión [44] es cualitativamente similar a la barrera torsional hallada con el EHT, con la posición del mínimo coincidiendo casi exactamente en ambas. La curva EHT muestra oscilaciones más pronunciadas desde luego, como es de esperar ya que, sobre todo la interacción estérica entre átomos de cloro, debe subir la energía cerca de la posición cis. El modelo reproduce pues perfectamente ésta interacción, aún si tal vez levemente exagerada.

c) La curva del momento dipolar como función de  $\varphi$ , que se muestra en la Figura 6, tiene el mismo comportamiento cualitativo que la curva obtenida por suma de momentos de unión (Fig.4) sin el decremento en las vecindades del rotámero cis que mostraba el modelo CNDO/2. Los valores absolutos, sin embargo, están característicamente

exageradas, en buena medida como consecuencia de los valores exagerados de las cargas atómicas netas, lo que aumenta la contribución al momento dipolar, dada por el primer término de la fórmula (120).

Valores excesivos de momentos dipolares  $\mu$  predichos por el modelo EHT, ya fueron encontrados por Botrel et.al. [52], estudiando otras moléculas. Estos autores propusieron introducir un factor correctivo a los momentos dipolares calculados por el modelo EHT, en base a comparaciones con resultados del modelo IEHT:

$$\mu_{\text{exp}} = (0,43 \pm 0,02) \mu_{\text{calc}}$$

Este factor sin embargo, no se aplicaría a cuatro moléculas que fueron explícitamente excluidas por Botrel: benzaldehído, ácido acético, ácido benzoico y etanal. Para éstas se propuso que:

$$\mu_{\text{exp}} = (0,31 \pm 0,01) \mu_{\text{calc}}$$

El momento dipolar neto del cloruro de oxalilo fue calculado en el presente caso, en la estadística de Boltzmann, según la ecuación (121). Para ello se usó un algoritmo de integración numérica, basado en la aproximación por trapecios, que se implementó en una calculadora Texas Instruments SR-52. El programa correspondiente, que calcula simultáneamente el numerador y el denominador de la (121), denominado PT-1, se da en la Tabla 7, y el resultado es 4,7 D, mientras que el valor experimental es de 0,92 D. Así pues, el valor del momento dipolar resulta muy mal

predicho en este caso, por el modelo EHT. Además resulta que ninguno de los factores correctivos propuestos por Botrel, puede lograr coincidencia entre los valores experimental y calculado.

Notablemente, si se repite el cálculo del momento dipolar neto, tomando para  $\mu(\varphi)$ , los valores obtenidos por suma vectorial de los momentos de unión, y los mismos valores EHT para  $V(\varphi)$  el resultado que se obtiene es 0,764D, en buena concordancia con el valor experimental, lo que constituye otro argumento a favor de la validez de ambos conjuntos de valores.

d) Se calcularon también los cocientes de la población en el orbital s, sobre la población total en los tres orbitales p del carbono, para distintos valores de  $\varphi$ . El valor de dicho cociente resulta ser también notablemente constante frente a variaciones de  $\varphi$ , y queda comprendido entre 0,39 y 0,40. Estos valores no son muy distintos del correspondiente a la hibridización  $sp^2$  pura: 0,461 valor aceptado a partir de cálculos hechos en el nivel CNDO, para el etileno. Así pues, puede aceptarse que, los orbitales del carbono tienen una hibridización muy próxima a la típica  $sp^2$ , y que además, no varía con el ángulo de rotación interna. Naturalmente, esto último es consistente con la constancia de las cargas y poblaciones de recubrimiento ya notada, aspecto sobre el cual coinciden todos los modelos utilizados.

e) El programa se reprocesó, cambiando el valor de la constante K de la aproximación de Wolfsberg-Helmholtz, de 2 a 1,75. El resultado es que la curva, de la energía como función de  $\varphi$ , no cambia

su forma cualitativa, ni la posición del mínimo. Las alturas de los máximas en trans y en cis, medidos respecto del mínimo, se reducen a 2,9 y 10,99 Kcal/mol respectivamente. Las cargas y momentos dipolares en cambio resultan aún más exagerados que con  $K=2$ . Los aspectos cualitativos de la discusión precedente no se alteran para nada, por lo que no se justifica reproducir nuevas tablas de valores. El hecho que las barreras de potencial para la rotación interna crecen con  $K$  había ya sido señalado por Hoffmann[5]. No existe en cambio en la literatura ningún estudio acerca de la influencia de  $K$  sobre las cargas y momentos dipolares, salvo la observación de Hoffmann acerca de la necesidad de buscar un  $K$  tal que las cargas no variaran frente a fluctuaciones pequeñas del valor elegido. Volveremos sobre este punto en las conclusiones.

f) En la referencia 44, el autor del presente trabajo analizó un potencial cualitativamente semejante al obtenido aquí con el EHT, y propuso un potencial aproximante, en forma de un doble pozo rectangular (naturalmente simétrico respecto del origen), con el cual es relativamente sencillo hallar los niveles permitidos de energía para la oscilación de torsión. No se darán aquí los detalles de la deducción, puesto que ya han sido informados en la referencia citada, pero en definitiva el problema se reduce a hallar las raíces de una ecuación trascendente de la forma:

$$\operatorname{tg} x = \frac{x (\sqrt{C-x^2} + \sqrt{D-x^2})}{x^2 - \sqrt{(C-x^2)(D-x^2)}} \quad (123)$$

donde C y D son constantes que dependen de los parámetros del potencial.

Se mostró también en la referencia 44, que los niveles son en realidad dobletes, de muy pequeña separación, de los que la ecuación (123) permite hallar los puntos medios. El mismo método se aplicó al presente caso utilizando el siguiente potencial aproximante

$$\begin{aligned} V &= 3,88 \text{ Kcal/mol} & \text{si } 0^\circ \leq \varphi \leq 40^\circ \\ V &= 0 & \text{si } 40^\circ \leq \varphi \leq 140^\circ \\ V &= 14,8 \text{ Kcal/mol} & \text{si } 140^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \end{aligned}$$

Los valores en  $-180^\circ \leq \varphi \leq 0^\circ$  se obtienen por la propiedad de simetría. La (123) se resolvió numéricamente, por iteraciones sucesivas. El método se programó y procesó en una calculadora TI - SR - 52. El programa utilizado PT-2, se muestra en la Tabla 8. Los resultados para los niveles, o mejor dicho, los centros de los dobletes, se muestran en la Tabla 5. Esta tabla da sólo los niveles comprendidos entre el mínimo de la curva y el máximo en la posición trans.

Para hallar la frecuencia de la oscilación armónica correspondiente, se interpoló una parábola, centrada en el mínimo, por el criterio de cuadrados mínimos. Para ello se halló la posición del mínimo lo más exactamente posible, construyendo un polinomio interpolador de Lagrange de quinto grado, con los puntos calculados para  $\varphi = 40, 60, 80, 90, 100$  y  $120^\circ$ . El algoritmo se implementó en una calculadora TI SR-52 y el programa correspondiente PT-3, se da en la Tabla 9. El resultado es que la posición del mínimo es  $\varphi_{\min} = 84,6^\circ$

Con este resultado, el problema se reduce a encontrar el parámetro  $V^*$ , de la parábola:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} V^*(\varphi - \varphi_{\min})^2 \quad (124)$$

Mediante el criterio de cuadrados mínimos, resulta para  $V^*$  :

$$V^* = \frac{2 \sum_i V_i (\varphi_i - \varphi_{\min})^2}{\sum_i (\varphi_i - \varphi_{\min})^4}$$

Utilizando los mismos puntos anteriores se obtiene el valor:  $V^* = 8.4324$  Kcal/mol, procesando el programa PT-4 de la Tabla 10, en una calculadora TI SR-52.

Con esto, si se define la magnitud  $F$

$$F(\text{cm}^{-1}) = \frac{h}{2cI_r} = \frac{16,852}{I_r (\text{uam} \cdot \text{\AA}^2)}$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz e  $I_r$  el momento de inercia reducido de uno de los extremos (C Cl O) de la molécula, resulta ser la frecuencia  $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = [2F(\text{cm}^{-1})V^*(\text{cm}^{-1})]^{1/2}$$

De aquí se deduce:  $\tilde{\nu} = 43,82 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al infrarrojo lejano, tal como se anticipó. Durig y Hanum, en su trabajo [39], observaron bandas vibracionales, en  $55,40$  y  $33 \text{ cm}^{-1}$ ; y asignaron la de  $55 \text{ cm}^{-1}$  a la oscilación de torsión. Otra de las observadas en este rango pensaron que podría deberse a la absorción resultante de la asociación molecular que tiene lugar en muchos líquidos orgánicos. No es seguro, que, a partir del cálculo de  $\tilde{\nu}$  recién mencionado, pueda establecerse con certeza, cuál de las bandas observadas por Durig, debe asignarse a la torsión. La concordancia entre el valor recién calculado y los valores medidos es con todo suficientemente buena, como para resultar un nuevo argumento

a favor de la curva de energía obtenida con el modelo EHT.

Los autores mencionados propusieron sin embargo al rotámero trans como el más estable.

La frecuencia de la oscilación de torsión centrado en la forma trans, no fue calculada en este trabajo, ni tampoco salvo la observación de Durig y Hanum, otra frecuencia observada fue asignada a la torsión en ese u otro trabajo.

g) A partir de la frecuencia recién calculada en la aproximación de potencial armónico, pueden calcularse las contribuciones a algunas magnitudes termodinámicas, que provienen de la rotación interna. La Mecánica Estadística contiene el formalismo necesario para ello. Definiendo

$$x = \frac{1.44 \sqrt{v}}{T} \quad T \text{ en } ^\circ K$$

las fórmulas pertinentes resultan ser: para el valor medio de la energía por mol E:

$$E = RT \frac{x}{e^x - 1} = 0,899 RT = 0,536 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

a  $T = 300^\circ K$ . Para este mismo valor de T, resulta para la contribución al calor específico a volumen constante  $C_v$ , por mol.

$$C_v = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 0,996 R$$

De estos dos últimos valores se ve que este grado de libertad está prácticamente saturado a temperatura ambiente. Para la contribución a la entropía S, por mol, se obtiene

$$\Delta S = \left[ \frac{x}{e^x - 1} - \ln (1 - e^{-x}) \right] R = 2,561 R$$



Además se puede calcular la constante de equilibrio  $k$  entre ambos rotámeros, a partir de

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln k$$

donde  $G$  es la función de Gibbs y  $H$  la entalpía.

Tomando  $\Delta H = 3.88$  Kcal/mol, de la curva de energía EHT, se obtiene un porcentaje de 16% del rotámero trans a temperatura ambiente.

h) Los primeros coeficientes del desarrollo de Fourier de la función  $E(\varphi)$  son parámetros que pueden obtenerse a partir de mediciones de espectros de micro-ondas, a calorimétricas. Aunque estos coeficientes no han sido medidos en el caso del cloruro de oxalilo, se juzgó procedente calcularlos a partir de la curva EHT, que es, con mucho, lo que mejor reproduce los resultados conocidos acerca de la molécula, que dependen de la forma de esta curva. Los valores obtenidos deben tenerse pues, como predicciones teóricas, pendientes de verificación experimental.

Puesto que se dispone de 18 puntos conocidos alrededor del círculo, es posible calcular 9 coeficientes del desarrollo de Fourier, sin contar al término independiente, mediante el cual se ajusta el origen.

La fórmula para el cálculo de los coeficientes es, en este caso

$$a_k = \frac{1}{9} \left[ E(0) + 2 \sum_{j=1}^8 E(\varphi_j) \cos k \varphi_j + (-1)^k E(\pi) \right] \quad k=0,1,2,\dots,9$$

(125)

siendo  $\varphi_j = \frac{2\pi}{9} j$

Una vez obtenidos los coeficientes, se pudo reconstruir la función, mediante el desarrollo finito:

$$f(\varphi) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^8 a_n \cos n\varphi + \frac{a_9}{2} \cos 9\varphi \quad (126)$$

El coeficiente  $a_0$  es tal que  $f(\varphi_{\min}) = 0$ , donde  $\varphi_{\min}$  es el calculado antes. El algoritmo para implementar las (125) y (126) se programó y procesó en una calculadora TI SR-52. El programa correspondiente PT-5, se da en la Tabla 11 y los coeficientes  $a_i$  obtenidos, en la Tabla 6. La función  $f(\varphi)$  definida en la (126) reproduce los valores de  $E(\varphi)$  con por lo menos ocho cifras significativas exactas, salvo en las proximidades del mínimo, que  $f(\varphi)$  tiene algo desplazado hacia el origen, respecto de  $E(\varphi)$  del EHT.

Lamentablemente, en muchos trabajos se limita el desarrollo de Fourier de curvas de potencial, a tres o cuatro términos, lo que no permite hacer, en el mejor de los casos, más que estimaciones de órdenes de magnitud.

Los coeficientes  $a_i$  están relacionados con, entre otras cosas, la curvatura de la curva de potencial en el mínimo; pero debido a la falta de valores experimentales que corroboren los cálculos en este caso, no se desarrollará más el tema aquí.

Se da pues por terminada, con esto, la discusión de los resultados que pueden obtenerse a partir del modelo EHT.

#### 4. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MODELO IEHT Y DISCUSION

Utilizando este modelo se calcularon las mismas cargas que en los casos anteriores, y para los mismos valores de  $\varphi$ .

También se calculó la energía total y el momento dipolar, como funciones de la misma variable.

a) Las cargas atómicas que este método predice (Tabla 2), no resultan desde luego exageradas, como era el caso en los resultados EHT, cuando se calculan por el formalismo de Mulliken. En el caso del C y del O, resultan por el contrario más próximas a las que predice el CNDO/2. Para el átomo de Cl en cambio, el IETH predice una pequeña carga positiva, según formalismo de Mulliken, que no es posible justificar por ninguna razón física ni argumento cualitativo alguno basado en la experiencia previa.

Según el formalismo de Roby, las cargas IEHT están más próximas a las del EHT que a las del CNDO/2. Sin embargo, hemos visto ya, que en lo que a las cargas en particular se refiere, los resultados CNDO/2 son, en general, más confiables.

De todas maneras, se repite en este caso la constancia de los valores de las cargas, según ambos formalismos, a través de todo el rango de variación de  $\varphi$ , tal como ya se observó en los resultados CNDO/2 y EHT.

b) La Fig. 7 muestra la barrera para la rotación interna que este método predice. Según este resultado, el compuesto debe existir en un equilibrio de los rotámeros cis y trans, siendo la barrera para la transición trans  $\rightarrow$  cis, de 36,75 Kcal/mol; y la barrera para la transición cis  $\rightarrow$  trans, de 27,3 Kcal/mol. El rotámero cis resulta así unas 10 Kcal/mol menos favorecido que el trans.

Estos resultados están por supuesto, en completa contradicción con la evidencia experimental disponible, puesto que con tales valores para las alturas de las barreras, jamás se hubiera observado ninguna variación de las intensidades de las bandas vibracionales con la temperatura. En efecto, nótese que las variaciones de intensidades aparecen muy claramente, frente a variaciones pequeñas de la temperatura [31-39] . Para poblar significativamente niveles por encima de los máximos citados sin embargo, habría que calentar el compuesto a temperaturas mucho más altas que las necesarias para disociarlo. Dicha disociación fue muy claramente notada por Sidman [35] , a temperaturas superiores a sólo 275°C. Justamente a la disociación, el autor de este trabajo adjudicó el continuo de absorción observable en el espectro U.V., en una publicación anterior [43].

La curva  $E(\varphi)$  obtenida por el IEHT no es corroborada por lo tanto por la información experimental disponible.

- c) La curva del momento dipolar como función de  $\varphi$  se muestra en la Figura 4. Los valores obtenidos están obviamente por debajo de lo esperable, teniendo en cuenta el valor experimental de 0,92 D.

Curiosamente además, la curva muestra el mismo decrecimiento en las proximidades del rotámero cis, que se observó en los resultados CNDO/2. El autor de este trabajo, no ha podido encontrar ninguna justificación teórica para este comportamiento de los resultados. Si esta similitud fuera característica de ambos métodos, en una variedad de situaciones, seguramente merecería una investigación teórica más profunda. Desgraciadamente, la

información disponible en la literatura sobre resultados obtenidos con el IEHT, es todavía muy escasa, por lo reciente de la puesta a punto del método, y del programa que lo implementa. Más escasos todavía son los trabajos en que se hace un estudio comparativo de varios métodos.

Dado que, ni las cargas, ni las energías, ni los momentos dipolares obtenidos con el IEHT resultan en absoluto confiables, no se juzgó razonable continuar informando resultados numéricos obtenidos con este método.

TABLA 2

Cargas atómicas<sup>a</sup> calculadas mediante CNDO/2,EHT e IEHT en el cloruro de oxalilo, según los formalismos de Mulliken y de Roby

		$\varphi=0^\circ$		$\varphi=90^\circ$		$\varphi=180^\circ$	
		M <sup>b</sup>	R <sup>c</sup>	M	R	M	R
C	CNDO/2	0,263	-6,797	0,275	-6,783	0,265	-6,794
	EHT	1,410	-1,426	1,420	-1,426	1,411	-1,418
	IEHT	0,177	-2,504	0,175	-2,490	0,177	-2,501
O	CNDO/2	-0,142	-2,720	-0,159	-2,742	-0,142	-2,715
	EHT	-1,271	-1,821	-1,275	-1,825	-1,269	-1,820
	IEHT	-0,212	-1,061	-0,222	-1,086	-0,212	-1,060
Cl	CNDO/2	-0,121	-2,391	-0,115	-2,381	-0,124	-2,485
	EHT	-0,139	-0,696	-0,145	-0,705	-0,142	-0,700
	IEHT	0,035	-0,582	0,047	-0,572	0,034	-0,582

<sup>a</sup> En unidades de la carga electrónica, en valor absoluto

<sup>b</sup> Las columnas encabezadas M dan los valores obtenidos por el formalismo de Mulliken

<sup>c</sup> Las columnas encabezadas R dan los valores obtenidos por el formalismo de Roby

TABLA 3

Poblaciones de recubrimiento de Mulliken calculadas mediante CNDO/2 y EHT en el cloruro de oxalilo

		$\psi = 0^\circ$	$\psi = 90^\circ$	$\psi = 180^\circ$
C-C	CNDO/2	1,514	1,510	1,509
	EHT	0,829	0,830	0,824
C-O	CNDO/2	1,909	1,909	1,907
	EHT	0,847	0,842	0,847
C-Cl	CNDO/2	1,436	1,430	1,458
	EHT	0,807	0,796	0,814
Cl-Cl	CNDO/2	0,00104	0,0013	0,0506
	EHT	0,0005	-0,0028	-0,0330

TABLA 4

Rotámeros estables conocidos<sup>a</sup> experimentalmente de algunos oxalilos sustituidos

R <sup>b</sup>	Hidrógeno	Metilo	2-Furil	Fenilo	2-Piridil
$\alpha^c$	0	160	118,5	97	81,5

<sup>a</sup>Ref 51

<sup>b</sup>R denota al sustituyente

<sup>c</sup> $\alpha$  denota al ángulo de equilibrio para la torsión (en grados) en el rotámero estable.

TABLA 5

Niveles permitidos de energía para el potencial dado por las fórmulas (124)

	E(Kcal/mol)		E(Kcal/mol)
n = 1	0,002934	n = 19	1,0582
2	0,01174	20	1,1724
3	0,02641	21	1,2924
4	0,04695	22	1,4182
5	0,07336	23	1,5498
6	0,1056	24	1,6872;
7	0,1438	25	1,8304
8	0,1878	26	1,9793
9	0,2376	27	2,1340
10	0,2934	28	2,2944
11	0,3550	29	2,4604
12	0,4224	30	2,6321
13	0,4957	31	2,8095
14	0,5749	32	2,9923
15	0,6598	33	3,1805
16	0,7507	34	3,3739
17	0,8474	35	3,5720
18	0,9499	36	3,7733

TABLA 6

Coefficientes del desarrollo de Fourier finito de la función  $E(\psi)$  obtenida mediante el modelo EHT. Las unidades son Kcal/mol

$a_0 = 8,3035$	$a_5 = -0,1822$
$a_1 = -4,1541$	$a_6 = 0,08133$
$a_2 = 4,4667$	$a_7 = 0,01033$
$a_3 = -1,0844$	$a_8 = 0,04214$
$a_4 = 0,6205$	$a_9 = -0,04111$



TABLA 7

PRDG PT-1								
000	76	LBL	050	95	=	103	75	-
001	15	E	051	55	÷	104	43	RCL
002	86	STF	052	02	2	105	00	00
003	00	00	053	95	=	106	54	)
004	86	STF	054	71	SBR	107	95	=
005	01	01	055	49	PRD	108	92	RTN
006	00	0	056	44	SUM	109	76	LBL
007	42	STD	057	07	.07	110	01	1
008	04	.04	058	76	LBL	111	86	STF
009	42	STD	059	24	CE	112	03	03
010	07	07	060	43	RCL	113	42	STD
011	92	RTN	061	01	01	114	19	19
012	76	LBL	062	42	STD	115	76	LBL
013	11	A	063	00	00	116	02	2
014	50	D/R	064	43	RCL	117	87	IFF
015	42	STD	065	03	03	118	03	03
016	01	01	066	42	STD	119	91	HLT
017	92	RTN	067	02	02	120	76	LBL
018	71	SBR	068	43	RCL	121	16	A'
019	01	01	069	04	04	122	75	-
020	42	STD	070	91	HLT	123	43	RCL
021	03	03	071	87	IFF	124	99	99
022	87	IFF	072	01	01	125	95	=
023	00	00	073	18	C'	126	84	+/-
024	52	EE	074	76	LBL	127	55	÷
025	85	+	075	33	X²	128	43	RCL
026	43	RCL	076	43	RCL	129	98	98
027	02	02	077	06	06	130	95	=
028	95	=	078	42	STD	131	22	INV
029	55	÷	079	05	05	132	23	LNx
030	02	2	080	43	RCL	133	97	IFF
031	95	=	081	07	07	134	03	03
032	71	SBR	082	91	HLT	135	03	03
033	49	PRD	083	76	LBL	136	92	RTN
034	44	SUM	084	52	EE	137	76	LBL
035	04	04	085	22	INV	138	03	3
036	76	LBL	086	86	STF	139	22	INV
037	18	C'	087	00	00	140	86	STF
038	43	RCL	088	61	GTD	141	03	03
039	18	18	089	24	CE	142	65	x
040	71	SBR	090	76	LBL	143	43	RCL
041	02	02	091	34	FX	144	19	19
042	42	STD	092	22	INV	145	33	X²
043	06	06	093	86	STF	146	95	=
044	87	IFF	094	01	01	147	92	RTN
045	01	01	095	61	GTD	148	76	LBL
046	34	FX	096	33	X²	149	91	HLT
047	85	+	097	76	LBL	150	91	HLT
048	43	RCL	098	49	PRD	151	42	STD
049	05	05	099	65	x	152	18	18
			100	53	(	153	61	GTD
			101	43	RCL	154	16	A'
			102	01	01			

TABLA 8

PROG PT-2								
000	76	LBL	041	02	2	084	53	(
001	15	E	042	43	RCL	085	43	RCL
002	01	1	043	04	04	086	99	99
003	44	SUM	044	61	GTO	087	75	-
004	01	01	045	12	B	088	16	A'
005	43	RCL	046	76	LBL	089	33	X²
006	01	01	047	01	1	090	54	)
007	91	HLT	048	22	INV	091	34	FX
008	65	X	049	30	TAN	092	54	)
009	89	#	050	85	+	093	95	=
010	95	=	051	53	(	094	55	÷
011	42	STD	052	43	RCL	095	53	(
012	02	02	053	02	02	096	16	A'
013	76	LBL	054	75	-	097	33	X²
014	12	B	055	89	#	098	75	-
015	42	STD	056	54	)	099	53	(
016	03	03	057	61	GTO	100	53	(
017	11	A	058	13	C	101	43	RCL
018	77	IFP	059	76	LBL	102	98	98
019	01	1	060	02	2	103	75	-
020	22	INV	061	43	RCL	104	16	A'
021	30	TAN	062	04	04	105	33	X²
022	85	+	063	91	HLT	106	54	)
023	43	RCL	064	33	X²	107	65	X
024	02	02	065	65	X	108	53	(
025	76	LBL	066	43	RCL	109	43	RCL
026	13	C	067	05	05	110	99	99
027	95	=	068	95	=	111	75	-
028	42	STD	069	91	HLT	112	16	A'
029	04	04	070	76	LBL	113	33	X²
030	75	-	071	11	A	114	54	)
031	16	A'	072	43	RCL	115	54	)
032	95	=	073	65	65	116	34	FX
033	33	X²	074	53	(	117	54	)
034	34	FX	075	53	(	118	95	=
035	75	-	076	43	RCL	119	92	RTN
036	43	RCL	077	98	98	120	76	LBL
037	19	19	078	75	-	121	16	A'
038	95	=	079	16	A'	122	43	RCL
039	22	INV	080	33	X²	123	03	03
040	77	IFP	081	54	)	124	92	RTN
			082	34	FX			
			083	85	+			

TABLA 9

PROG	PT-3								
000	76	LBL	036	03	03	074	44	SUM	
001	13	C	037	95	=	075	02	02	
002	42	STD	038	55	÷	076	44	SUM	
003	06	06	039	53	(	077	01	01	
004	25	CLR	040	40	IND	078	43	RCL	
005	42	STD	041	43	RCL	079	02	02	
006	05	05	042	02	02	080	75	-	
007	07	7	043	75	-	081	43	RCL	
008	42	STD	044	40	IND	082	00	00	
009	02	02	045	43	RCL	083	95	=	
010	08	8	046	03	03	084	22	INV	
011	42	STD	047	95	=	085	77	IFP	
012	01	01	048	49	PRD	086	35	1/X	
013	76	LBL	049	04	04	087	43	RCL	
014	35	1/X	050	76	LBL	088	05	05	
015	01	1	051	33	X²	089	92	RTN	
016	42	STD	052	02	2	090	76	LBL	
017	04	04	053	44	SUM	091	11	A	
018	07	7	054	03	03	092	76	LBL	
019	42	STD	055	43	RCL	093	12	B	
020	03	03	056	03	03	094	40	IND	
021	76	LBL	057	75	-	095	42	STD	
022	23	LNK	058	43	RCL	096	00	00	
023	43	RCL	059	00	00	097	65	X	
024	02	02	060	95	=	098	01	1	
025	75	-	061	22	INV	099	44	SUM	
026	43	RCL	062	77	IFP	100	00	00	
027	03	03	063	23	LNK	101	95	=	
028	95	=	064	43	RCL	102	92	RTN	
029	67	IFZ	065	04	04	103	76	LBL	
030	33	X²	066	65	X	104	15	E	
031	43	RCL	067	40	IND	105	07	7	
032	06	06	068	43	RCL	106	42	STD	
033	75	-	069	01	01	107	00	00	
034	40	IND	070	95	=	108	25	CLR	
035	43	RCL	071	44	SUM	109	92	RTN	
			072	05	05				
			073	02	2				

TABLA 10

PRDG PT-4					
000	76	LBL	028	91	HLT
001	11	R	029	76	LBL
002	50	D/R	030	13	C
003	42	STD	031	43	RCL
004	01	01	032	03	03
005	91	HLT	033	65	X
006	76	LBL	034	02	2
007	12	B	035	55	÷
008	65	X	036	43	RCL
009	53	(	037	04	04
010	43	RCL	038	95	=
011	01	01	039	42	STD
012	75	-	040	05	05
013	43	RCL	041	91	HLT
014	99	99	042	76	LBL
015	54	)	043	14	D
016	33	X²	044	53	(
017	42	STD	045	43	RCL
018	02	02	046	50	D/R
019	95	=	047	75	-
020	44	SUM	048	43	RCL
021	03	03	049	99	99
022	43	RCL	050	54	)
023	02	02	051	33	X²
024	33	X²	052	65	X
025	44	SUM	053	43	RCL
026	04	04	054	05	05
027	25	CLR	055	55	÷
			056	02	2
			057	95	=
			058	91	HLT

TABLA 11

PRDG PT-5

000	76	LBL
001	11	R
002	01	1
003	44	SUM
004	99	99
005	00	0
006	42	STD
007	98	98
008	43	RCL
009	99	99
010	91	HLT
011	85	+
012	01	1
013	95	=
014	42	STD
015	96	96
016	43	RCL
017	10	10
018	44	SUM
019	98	98
020	87	IFF
021	00	00
022	01	01
023	86	STF
024	00	0
025	76	LBL
026	02	2
027	44	SUM
028	98	98
029	61	GTD
030	44	SUM
031	76	LBL
032	01	1

033	22	INV
034	86	STF
035	00	00
036	94	+/-
037	61	GTD
038	02	02
039	76	LBL
040	44	SUM
041	43	RCL
042	00	00
043	85	+
044	01	1
045	00	0
046	95	=
047	42	STD
048	97	97
049	43	RCL
050	99	99
051	65	x
052	02	2
053	00	0
054	65	x
055	43	RCL
056	00	00
057	95	=
058	39	CDS
059	65	x
060	40	IND
061	43	RCL
062	97	97
063	65	x
064	02	2
065	95	=
066	44	SUM
067	98	98

TABLA 11 (continuación)

068	97	DSZ	103	42	STD
069	44	SUM	104	97	97
070	43	RCL	105	43	RCL
071	98	98	106	00	00
072	55	÷	107	65	×
073	09	9	108	43	RCL
074	95	=	109	99	99
075	40	IND	110	95	=
076	42	STD	111	39	CDS
077	96	96	112	65	×
078	91	HLT	113	40	IND
079	76	LBL	114	43	RCL
080	12	B	115	97	97
081	42	STD	116	95	=
082	99	99	117	44	SUM
083	00	0	118	98	98
084	42	STD	119	97	DSZ
085	98	98	120	39	CDS
086	43	RCL	121	43	RCL
087	01	01	122	99	99
088	55	÷	123	65	×
089	02	2	124	09	9
090	95	=	125	95	=
091	44	SUM	126	39	CDS
092	98	98	127	65	×
093	08	8	128	43	RCL
094	42	STD	129	10	10
095	00	00	130	55	÷
096	76	LBL	131	02	2
097	39	CDS	132	95	=
098	43	RCL	133	44	SUM
099	00	00	134	98	98
100	85	+	135	43	RCL
101	01	1	136	98	98
102	95	=	137	91	HLT

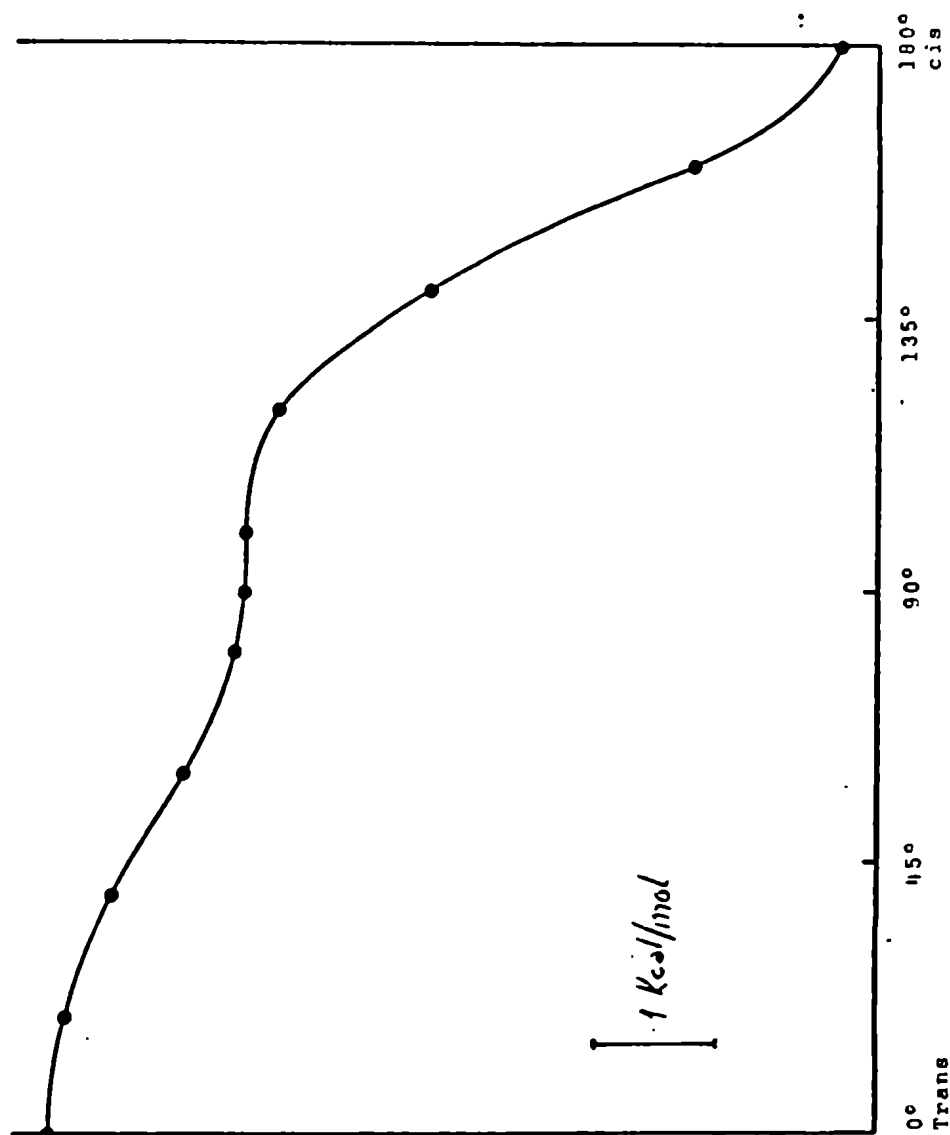
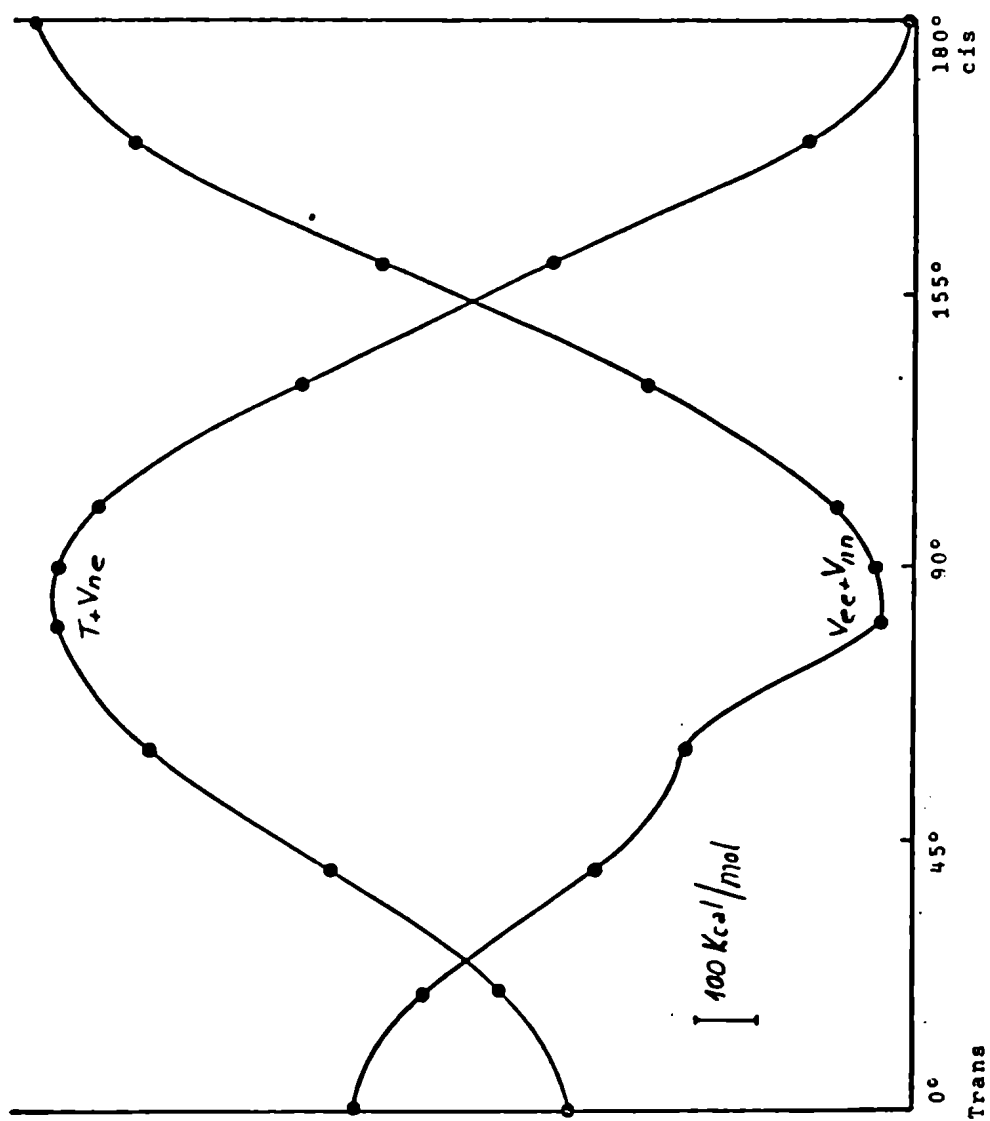
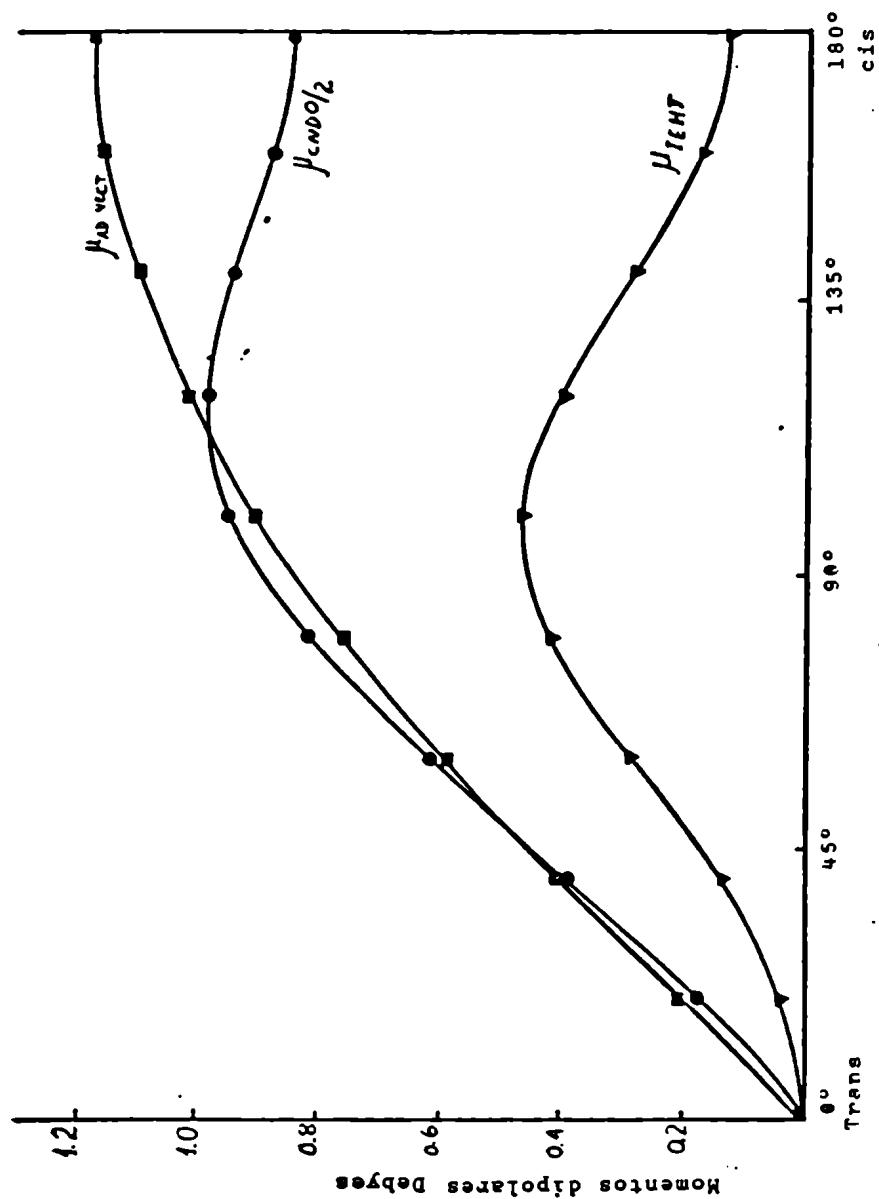


Figura 2: Energía total del cloruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna, según el modelo CNDO/2.



**Figura 3:** Variación de las contribuciones a la energía CND0/2 como funciones del ángulo de rotación interna  $V_{pe}$  es la energía de atracción entre núcleos y electrones y T es la energía cinética de los electrones  $V_{nn}$  y  $V_{ee}$  son energías de repulsión internuclear e interelectrónica respectivamente. Las posiciones relativas de las curvas son arbitrarias.





**Figura 4:** Variación del momento dipolar del cloruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna, obtenida por suma vectorial de momentos de unión, CNDO/2 e IEHT.

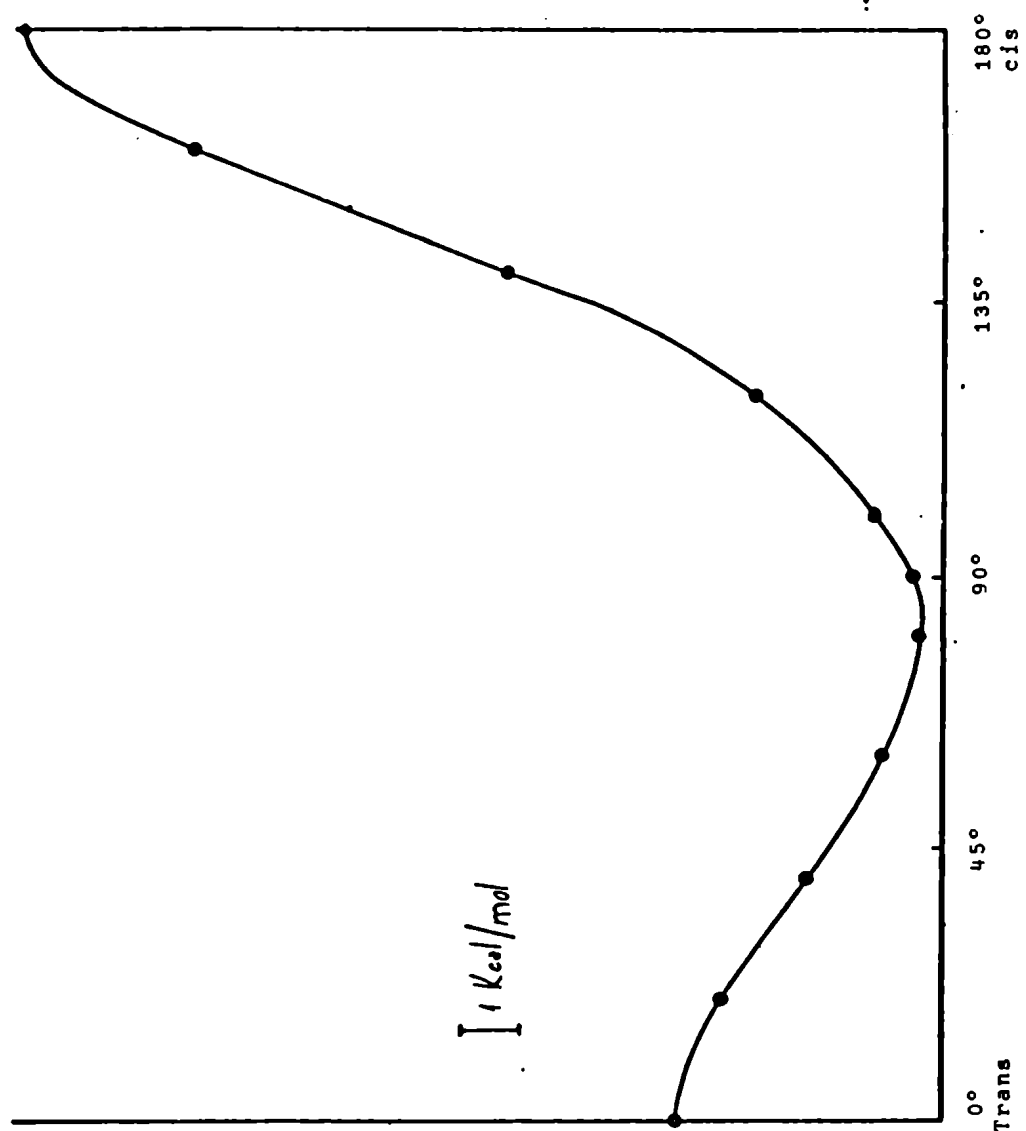


Figura 5: Energía total del cloruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna, según el modelo EHT

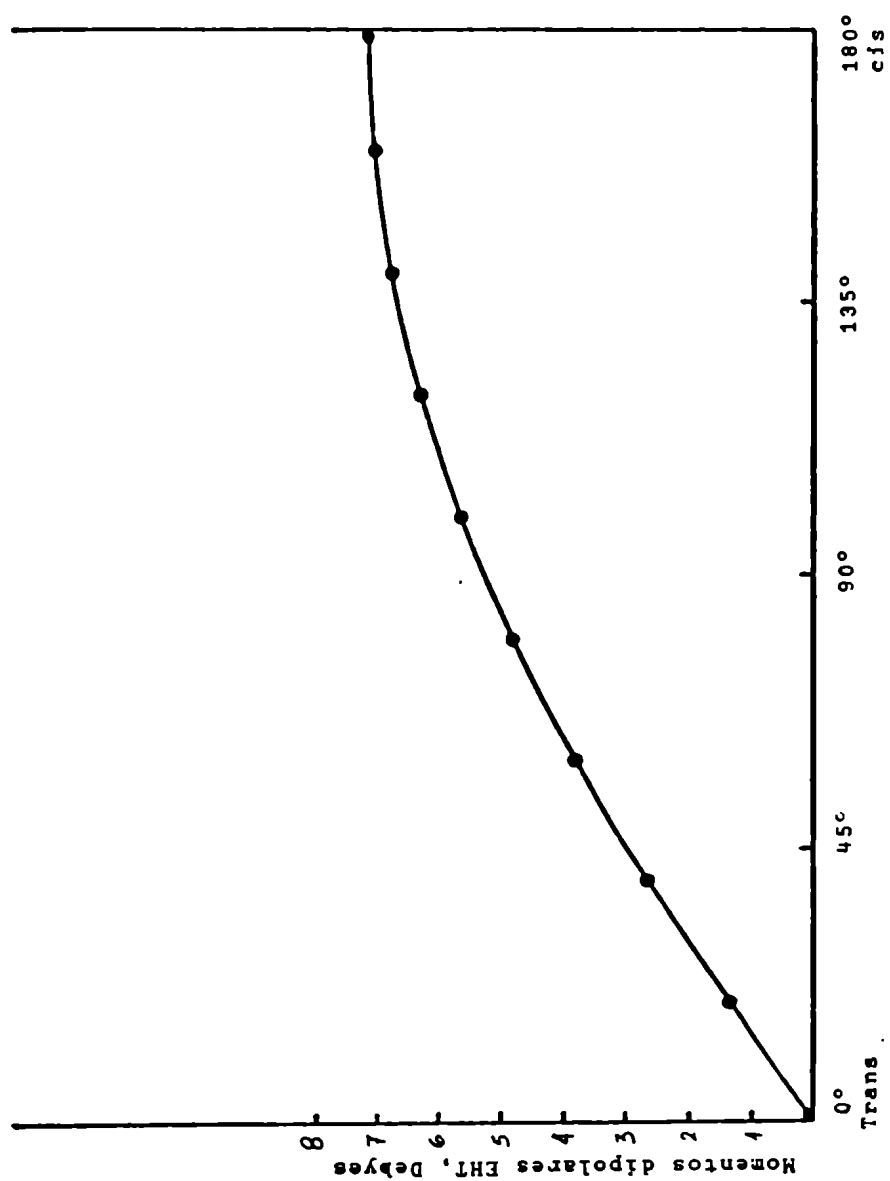


Figura 6: Variación del momento dipolar del cloruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna, según el modelo EHT.

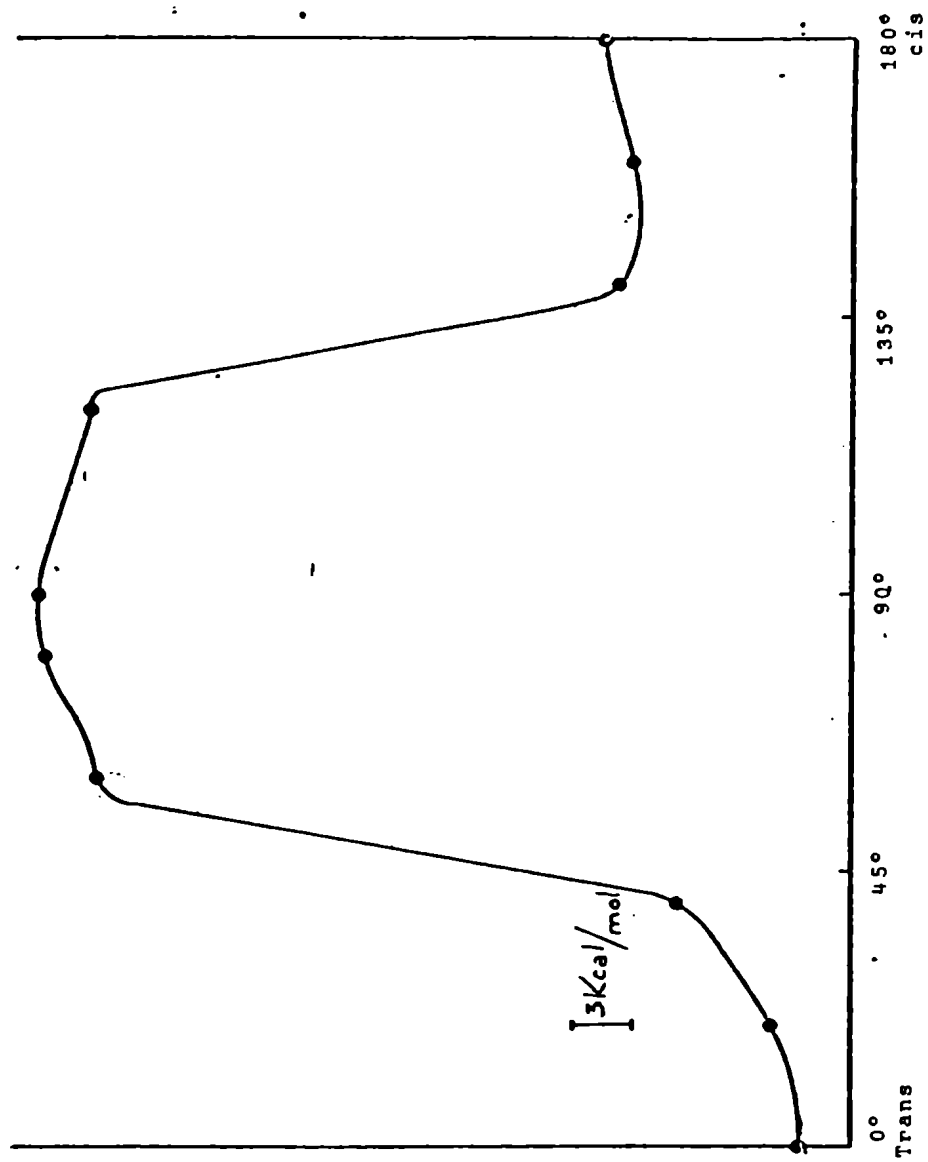


Figura 7: Energía total del cloruro de oxalilo, como función del ángulo de rotación interna, según el modelo IEHT.

### III. RESULTADOS Y DISCUSION PARA EL FLUORURO DE OXALILO

#### 1.- INTRODUCCION

Desafortunadamente, no hay en la literatura, tanta información sobre valores medidos para esta molécula, como para el cloruro de oxalilo. Existen mediciones de los espectros IR y Raman, informadas por Hencher y King [38], quienes intentaron asignar todas las bandas vibracionales observadas, y deducir las frecuencias de las restantes.

A pesar de la falta de datos experimentales disponibles, es de interés comparar los resultados de los métodos teóricos, aplicados a esta molécula, con los obtenidos para el cloruro de oxalilo. En efecto, cabe esperar "a priori" diferencias importantes. El radio de van der Waals del fluor es de  $1,35 \text{ \AA}$ ; mucho menor que el del cloro ( $1,80 \text{ \AA}$ ), por lo que, en este caso, no cabe esperar ninguna contribución de la repulsión estérica entre átomos de fluor a la barrera de potencial.

También por ser la molécula más chica, cabe esperar que los orbitales de los pares electrónicos, estén bastante más delocalizados, en particular los de los pares no ligantes. Siendo así, no será válido como para el cloruro el modelo de la suma vectorial de momentos de unión para el momento dipolar, ya que difícilmente puedan asignarse a las uniones los valores tabulados de momento dipolar. El momento dipolar, como función de  $\varphi$  debe resultar seguramente menor que el del cloruro, y la energía de la interacción dipolar intramolecular, prácticamente inexistente;

o al menos incapaz de generar por sí sola una barrera de potencial para la oscilación de torsión.

Si además, no hay tampoco en este caso desplazamientos de carga ni variación significativa de poblaciones de recubrimiento, al variar  $\varphi$ , no se ve como podría generarse una barrera de potencial, para dicha oscilación.

En estas condiciones la rotación interna debiera ser prácticamente libre, y será interesante estudiar en que medida los modelos teóricos reproducen esta característica.

Además, a esta molécula puede aplicársele el modelo INDO, lo que no era posible para el cloruro, por lo que la comparación de resultados podrá hacerse también con los de este modelo.

En cuanto a la geometría adoptada, fue la siguiente:



Esta es también, con muy leves diferencias, la geometría adoptada por Hencher y King [38], sobre la base de las distancias y ángulos observados para las uniones consideradas en un gran número de moléculas semejantes. La distancia C-O se ha tomado igual a la que fue medida para el cloruro de oxalilo. La distancia C-C, se ha tomado  $0,01 \overset{\circ}{\text{A}}$  menor que en el cloruro, por prever que la hibridización de los orbitales del carbono estará más alejado de la típica  $sp^2$ . La distancia C-F se ha tomado levemente menor

que la suma de los correspondientes radios covalentes, puesto que lo mismo es válido para el cloruro.

El ángulo O-C-F, se tomó 1° menos que el ángulo O-C-Cl del cloruro de oxalilo, por la menor posibilidad de interacción estérica entre O y F que entre O y Cl, en un mismo extremo. Se insiste además que estos valores están también avalados por un gran número de observaciones realizadas en moléculas semejantes, para las mismas distancias y ángulos.

## 2. RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS MODELOS CNDO/2 E INDO y DISCUSION

Utilizando estos dos modelos se calcularon cargas atómicas, energía total y momento dipolar, como funciones del ángulo  $\varphi$ . Tal como en el caso del cloruro de oxalilo,  $\varphi = 0$  corresponde siempre a la posición trans. También en este caso se aislaron las contribuciones  $E^{\text{core}} = T + V_{\text{ne}}$  y  $(V_{\text{ee}} + V_{\text{nn}})$  a la energía CNDO/2, para estudiarlas separadamente.

a) Las cargas fueron calculadas en este caso, sólo según el formalismo de Mulliken, y se muestran en la Tabla 12, para 0, 90 y 180°. Tal como en el caso del cloruro, resultan ser esencialmente independientes de  $\varphi$ , según ambos modelos, y algo mayores en valor absoluto según INDO que según CNDO/2.

La población de recubrimiento F-F, se mantiene prácticamente nula al variar  $\varphi$ . Los valores calculados son negativos, pero sus valores absolutos están por debajo del límite de confiabilidad de un análisis poblacional. Por esto no se han

tabulado. El valor calculado, con mayor valor absoluto, es -0,0001 para  $\varphi = 180^\circ$  (cis) según los resultados del CNDO/2. La situación es la misma con el INDO. Esto coincide con lo que es de esperar, puesto que los orbitales de ambos átomos de fluor, prácticamente no llegan a superponerse, y los correspondientes elementos de la matriz densidad, también son prácticamente nulos. Los valores de las poblaciones de recubrimiento de los átomos ligados son casi idénticos según ambos modelos, semejantes a los obtenidos para el cloruro y también independientes de  $\varphi$ .

- b) La curva de la energía total, como función de  $\varphi$ , se muestra en la Figura 8, según resulta de ambos modelos. Las curvas resultan cualitativamente idénticas y cuantitativamente muy semejantes. Ambas predicen que la molécula tendrá los rotámeros estables trans y cis. La barrera trans  $\rightarrow$  cis es de 1,48 Kcal/mol según el CNDO/2 y de 1,14 Kcal/mol según el INDO. La barrera cis  $\rightarrow$  trans resulta de 2,02 y 1,91 Kcal/mol según CNDO/2 e INDO, respectivamente. Estas barreras si bien no despreciables son suficientemente bajas como para que, a temperatura ambiente, la mayor parte de las moléculas tengan una rotación interna de 360°.

Estos resultados no son descartables "a priori", puesto que no hay datos experimentales contradictorios con ellos. Barreras como las encontradas, pueden tener su origen en muy pequeñas variaciones de la distribución electrónica global, al variar  $\varphi$ . Como ya se señaló, no es posible anticipar un resultado particular, sobre la base de interacciones de efecto conocido de



antemano. Por esto mismo, las barreras, si bien pequeñas, resultan algo mayores que lo que se esperaría de acuerdo a lo expuesto en el punto 1 de esta sección. En particular, no es posible justificar cualitativamente el mínimo en la posición cis; sobre todo siendo, aunque muy levemente, antiligante la interacción entre átomos de fluor en dicha posición.

La extraordinaria similitud de los resultados obtenidos con ambos modelos muestra que, los términos de intercambio que el INDO incluye, y que no están presentes en el CNDO/2 no modifican en nada las predicciones en lo que al problema de la isomería rotacional se refiere. Esto era de esperar de acuerdo a lo oportunamente expuesto sobre las características de ambos modelos, en el Capítulo I. Estos dos modelos predicen además que el fluoruro de oxalilo será unas 100 Kcal/mol más estable que el cloruro de oxalilo.

- c) A los efectos de comparar los resultados con los hallados para el cloruro, la Figura 9 muestra las curvas de  $(T + V_{ne})$  y  $(V_{ee} + V_{nn})$  como funciones de  $\varphi$ , obtenidas a partir de los resultados del CNDO/2. Las curvas de la Figura 9 son cualitativamente muy semejantes a las obtenidas para el cloruro (Figura 3). También en este caso se nota un máximo en  $E^{core}$  y un mínimo en  $V_{ee} + V_{nn}$ , muy cerca de  $85^\circ$ . La diferencia máxima de valores en cada curva, es menor que en el caso del cloruro. Pero, nuevamente, si se admite que la energía cinética está levemente subestimada, entre  $85^\circ$  y  $180^\circ$ , se explicaría el mínimo en cis, observado en la curva de energía total. En este caso, dicha

subestimación sería, en valor relativo, mucho menor que en el caso del cloruro.

- d) La Figura 10, muestra a los momentos dipolares CNDO/2 e INDO como funciones de  $\psi$ . A título de referencia se muestra también el momento dipolar obtenido por suma vectorial de momentos de unión. Tal como se anticipó, no siendo válidos los valores producidos por este último método, no debe esperarse, y efectivamente no hay, concordancia con los valores producidos por los modelos estudiados.

Los valores CNDO/2 resultan menores que los de la suma vectorial de momentos de unión y los valores INDO, menores aún que aquéllos.

El decrecimiento observado en las vecindades de la posición cis, que se observó para el cloruro, vuelve a notarse en este caso, aunque menos pronunciada. Nuevamente también, podría atribuirse a los recubrimientos despreciados, pero el punto requiere confirmación adicional.

### 3. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MODELO EHT y DISCUSION

Con este modelo se calcularon cargas atómicas totales, poblaciones de recubrimiento, energía total y momento dipolar, como funciones del ángulo de rotación interna. También fueron calculados: la medida de la hibridización de los orbitales de ambos carbonos entre sí, y de los del carbono con los del oxígeno; el cociente de la población en el orbital s del carbono sobre la

población total en los orbitales p del mismo átomo y la frecuencia de la oscilación de torsión. Los valores que se informan corresponden al valor 2 de la constante K de Wolfsberg-Helmholtz, salvo que se especifique lo contrario.

- a) Las cargas atómicas totales, calculadas sólo por el formalismo de Mulliken, se muestran en la Tabla 12, para 0,90 y 180°. Como era de esperar, y como ya se notó para el cloruro, resultan, en valor absoluto mucho mayores que las predichas por CNDO/2 o INDO ; y seguramente exageradas.

Sin embargo, resultan otra vez esencialmente constantes, independientes de  $\varphi$ , También en el caso del fluoruro, todos los modelos coinciden en predecir la misma constancia de las cargas aunque los valores propiamente dichos, sean distintos según el modelo utilizado.

Las poblaciones de recubrimiento entre átomos ligados, que se dan en la Tabla 13 resultan ser también constantes. Las poblaciones C-C y C-O son muy próximas a las obtenidas para el cloruro; mientras que la población C-F resulta bastante menor que la C-Cl del cloruro, calculadas siempre por el mismo modelo. En cambio el F es, en esta molécula, más negativo que el Cl en la anteriormente estudiada, y el C más positivo. El F muestra ser pues más electronegativo que el Cl en este caso; tiene más capacidad para atraer electrones del C. Esto corrobora estudios de larga data que señalan esta característica. Cabe aceptar que a la misma conclusión se llega estudiando las cargas por el formalismo de Roby, aunque éstas no están tabuladas

en este caso.

En cuanto a la medida de la hibridización total entre orbitales de ambos carbonos, calculada de la misma manera que para el cloruro, resulta ser de 1,45, independiente de  $\varphi$ . Este valor es levemente mayor que el obtenido para el cloruro. En cambio la hibridización total entre los orbitales del carbono y los del oxígeno, resulta ser de 1,38 (para  $\varphi=0^\circ$ ) considerablemente menor que el valor correspondiente para el cloruro.

La mayor delocalización entonces, se deberá seguramente a los pares no ligantes del oxígeno.

La población de recubrimiento entre átomos de flúor es nula a través de todo el rango de  $\varphi$ .

- b) La energía total como función de  $\varphi$ , calculada por el modelo EHT, resulta constante dentro de una tolerancia muy baja. En efecto, la diferencia entre el mayor y el menor de los valores calculados es de 0,2 Kcal/mol, valor posiblemente inferior o muy cercano al error previsible de los resultados. Este modelo predice pues, que la rotación interna en el fluoruro de oxalilo, es libre. Este resultado concuerda por completo con lo que se anticipó en el punto 1 de esta Sección, sobre la base de estimaciones cualitativas.

Nótese que si bien el modelo EHT ha sido "acusado" de exagerar la repulsión estérica, por lo menos no la "inventa" cuando no existe. Queda pues a salvo el prestigio del modelo,

respecto a este punto.

- c) La curva del momento dipolar EHT del fluoruro de oxalilo se muestra en la Figura 11, y resulta prácticamente idéntica a la obtenida para el cloruro. Valen pues los mismos comentarios hechos oportunamente, al estudiar el momento dipolar de la molécula anterior. Si bien no existe en la literatura un valor experimental con el cual comparar, no resulta para nada aventurado afirmar que los valores predichos por este modelo están notoriamente exagerados, y aún más que los predichos para el cloruro.

Naturalmente, para esta molécula, como para la anterior, la exageración de las cargas está directamente relacionada con la sobreestimación del momento dipolar.

- d) El cociente de la población en el orbital s, sobre la población total en los tres orbitales p, del átomo de carbono, vale 0,177 ; 0,168 y 0,177 para  $\varphi = 0, 90$  y  $180^\circ$  respectivamente. Estos valores son mucho menores que los calculados, con el mismo modelo, para el cloruro de oxalilo. La hibridación de los orbitales del carbono, en el fluoruro de oxalilo difiere bastante, según estos resultados, de la típica  $sp^2$ , y varía además algo más pronunciadamente con  $\varphi$ , que en el caso del cloruro.
- e) También en este caso se reprocesó el programa cambiando el valor de la constante K de la aproximación de Wolfsberg-Helmholtz, de 2 a 1,70. Nótese que la variación de K se

eligió mayor aún en este caso que en el del cloruro.

El resultado es que, la energía resulta otra vez independiente de  $\varphi$ , dentro de la misma tolerancia mencionada antes, para los resultados obtenidos con  $K=2$ . En cuanto a las cargas, resultan aún más exageradas, tal como se notó al estudiar el cloruro.

- f) Si se adopta la aproximación de rotación interna libre, la ecuación de Schrodinger para este grado de libertad se resuelve fácilmente, y los niveles permitidos de energía  $\epsilon_j$  vienen dados por

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{2I_r} j^2 \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

donde  $I_r$  es el momento de inercia reducido de uno de los extremos de la molécula, y las energías están medidas a partir del nivel constante hallado para  $E(\varphi)$ . La frecuencia  $\nu$  de la transición entre el nivel  $j$ -ésimo y  $(j+1)$ -ésimo, será:

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 I_r} (2j+1)$$

Así pues, la frecuencia de la transición  $0 \rightarrow 1$  por ejemplo resulta:

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \frac{h}{4\pi^2 I_r}$$

Calculando  $I_r$  a partir de la geometría adoptada, resulta:

$$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 0,74 \text{ cm}^{-1}$$

Si este resultado es correcto, aunque más no sea en orden de magnitud, resulta totalmente errónea la asignación de Hancher y King [38] de  $127\text{ cm}^{-1}$  para la frecuencia de la oscilación de torsión. Estos autores propusieron dicha frecuencia a partir de la observación de presuntas frecuencias de combinación por diferencia, en los espectros vibracionales. Propusieron adicionalmente, que tanto el fluoruro como el cloruro de oxalilo sólo existen en la conformación trans a temperatura ambiente. Ninguna de estas afirmaciones resulta avalada por resultados experimentales ni, como se ve, por los cálculos teóricos.

Si la rotación interna es libre, su contribución a la energía media por mol es naturalmente  $RT/2$  y su contribución al calor específico es  $R/2$ .

#### 4. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL MODELO IEHT Y DISCUSION

A partir del modelo IEHT, se calcularon las mismas cargas, para los mismos valores de  $\psi$ , que con los demás modelos utilizados. Asimismo fueron calculados la energía total y el momento dipolar, como funciones del ángulo de rotación interna.

- a) Las cargas atómicas totales calculadas con este modelo por el formalismo de Mulliken, se muestran en la Tabla 12. Naturalmente resultan menores en valor absoluto que las del EHT y próximas a las que predice el CNDO/2, cosa que

también se notó para el cloruro. El fluor en este caso resulta negativo, mientras que el cloro había resultado positivo en la molécula anterior según el mismo modelo. El IEHT reproduce pues, por lo menos, la mayor electro-negatividad del flúor, comparado con el cloro, en un entorno molecular análogo.

Todas las cargas resultan otra vez esencialmente, independientes de la conformación, esto es, del ángulo  $\varphi$ .

- b) La curva para la energía, como función de  $\varphi$ , se muestra en la Figura 12. De acuerdo con esta curva, la molécula sólo existiría en una conformación alabeada, con un ángulo de equilibrio para la rotación interna, muy próximo a  $90^\circ$ , donde se halla el mínimo de la energía. Las conformaciones planas corresponden a sendos máximos de la curva, ambas 12,25 Kcal/mol por encima del mínimo.

Es cierto que la falta de datos experimentales acerca de esta molécula, impide pronunciarse categóricamente, acerca de la validez, o invalidez, de una curva de potencial como ésta. Pero, considerando lo que se discutió en el punto 1 de esta Sección, y la total invalidez de la curva de energía IEHT hallada para el cloruro de oxalilo, no parece aventurado afirmar que, muy difícilmente esta curva represente adecuadamente el equilibrio rotacional del fluoruro de oxalilo. La altura de las barreras calculadas, se contradice inclusive con la constancia de



las cargas y el bajísimo valor del momento dipolar, que el mismo modelo predice. En suma, estas barreras no pueden justificarse por ningún efecto físico conocido, ni guardan relación con el resto de las predicciones de éste, o de los demás modelos utilizados.

- c) La Figura 10 muestra la variación del momento dipolar IEHT, con el ángulo de torsión  $\varphi$ .

Los valores predichos, son claramente mucho menores que los de todos los otros modelos, cosa que también se encontró para el cloruro. En este caso sin embargo, su variación con  $\varphi$  es distinta, y simplemente caprichosa. Crece primero muy levemente, decrece después pasando por un mínimo en  $90^\circ$  y finalmente vuelve a crecer levemente. Las variaciones con todo, deben estar sólo algo por encima del error esperable para este cálculo.

Nuevamente, a pesar de no haber un valor experimental con el cual comparar valores calculados, es muy probable que los valores IEHT del momento dipolar estén por debajo de los reales, como sucedió con el cloruro. En efecto, si bien los orbitales de esta molécula, pueden estar algo más delocalizados que los del cloruro; no es tanta la diferencia como para que los valores reales estén tan por debajo de lo que predice la simple suma de momentos de unión.

Vale aquí también el comentario que se hizo al analizar los resultados IEHT sobre el cloruro: dada la poca confiabilidad

de las predicciones informadas hasta aquí, no se ha juzgado  
razonable informar sobre otros resultados numéricos obteni-  
bles a partir de este modelo.

TABLA 12

Cargas atómicas<sup>a</sup> calculadas mediante CNDO/2, INDO, EHT e IEHT en el fluoruro de oxalilo, según el formalismo de Mulliken

		$\varphi=0^\circ$	$\varphi=90^\circ$	$\varphi=180^\circ$
C	CNDO/2	0,384	0,396	0,386
	INDO	0,478	0,488	0,480
	EHT	1,820	1,823	1,820
	IEHT	0,296	0,290	0,296
O	CNDO/2	-0,195	-0,209	-0,197
	INDO	-0,243	-0,254	-0,244
	EHT	-1,233	-1,238	-1,233
	IEHT	-0,119	-0,120	-0,119
F	CNDO/2	-0,189	-0,186	-0,189
	INDO	-0,235	-0,235	-0,236
	EHT	-0,587	-0,586	-0,587
	IEHT	-0,177	-0,170	-0,177

<sup>a</sup>En unidades de la carga electrónica, en valor absoluto

TABLA 13

Poblaciones de recubrimiento calculadas mediante EHT en el fluoruro de oxalilo

	$\varphi=0^\circ$	$\varphi=90^\circ$	$\varphi=180^\circ$
C- C	0,830	0,827	0,830
C- O	0,896	0,893	0,896
C- F	0,500	0,499	0,500

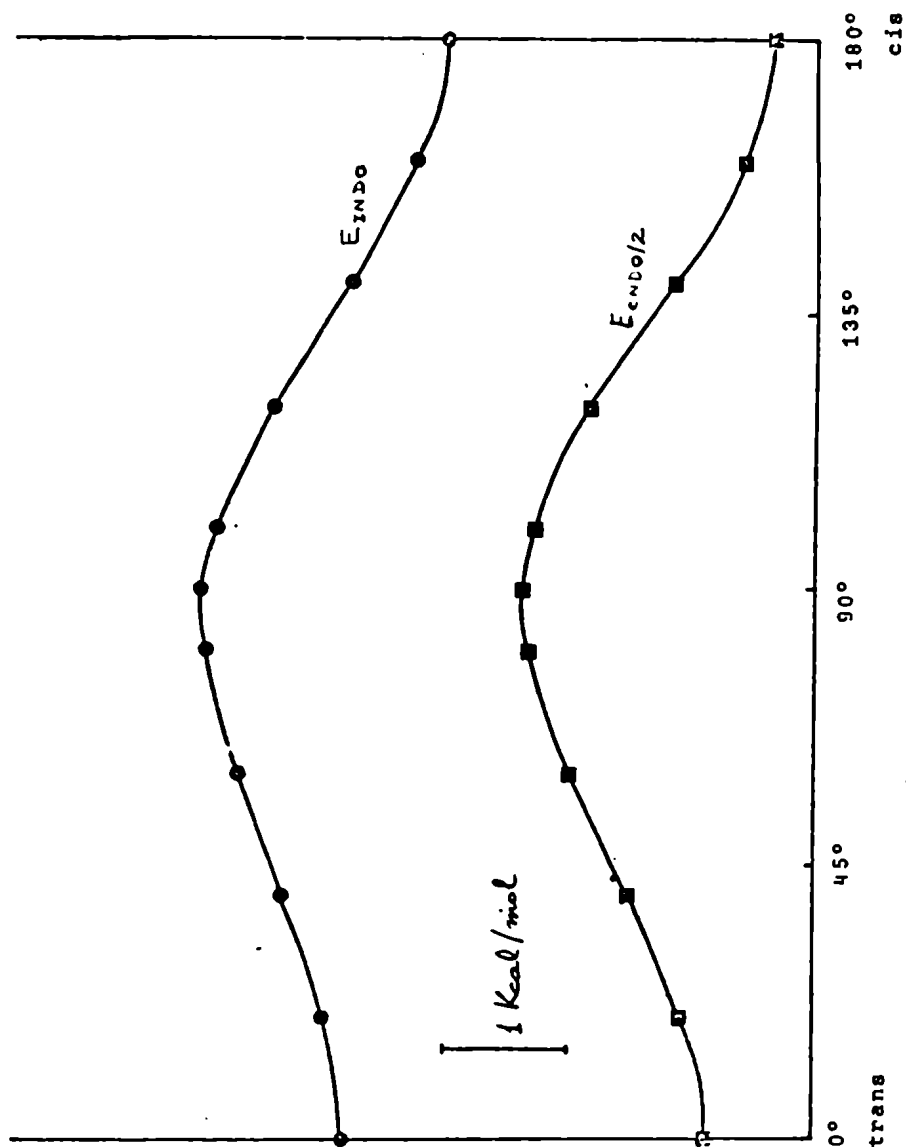
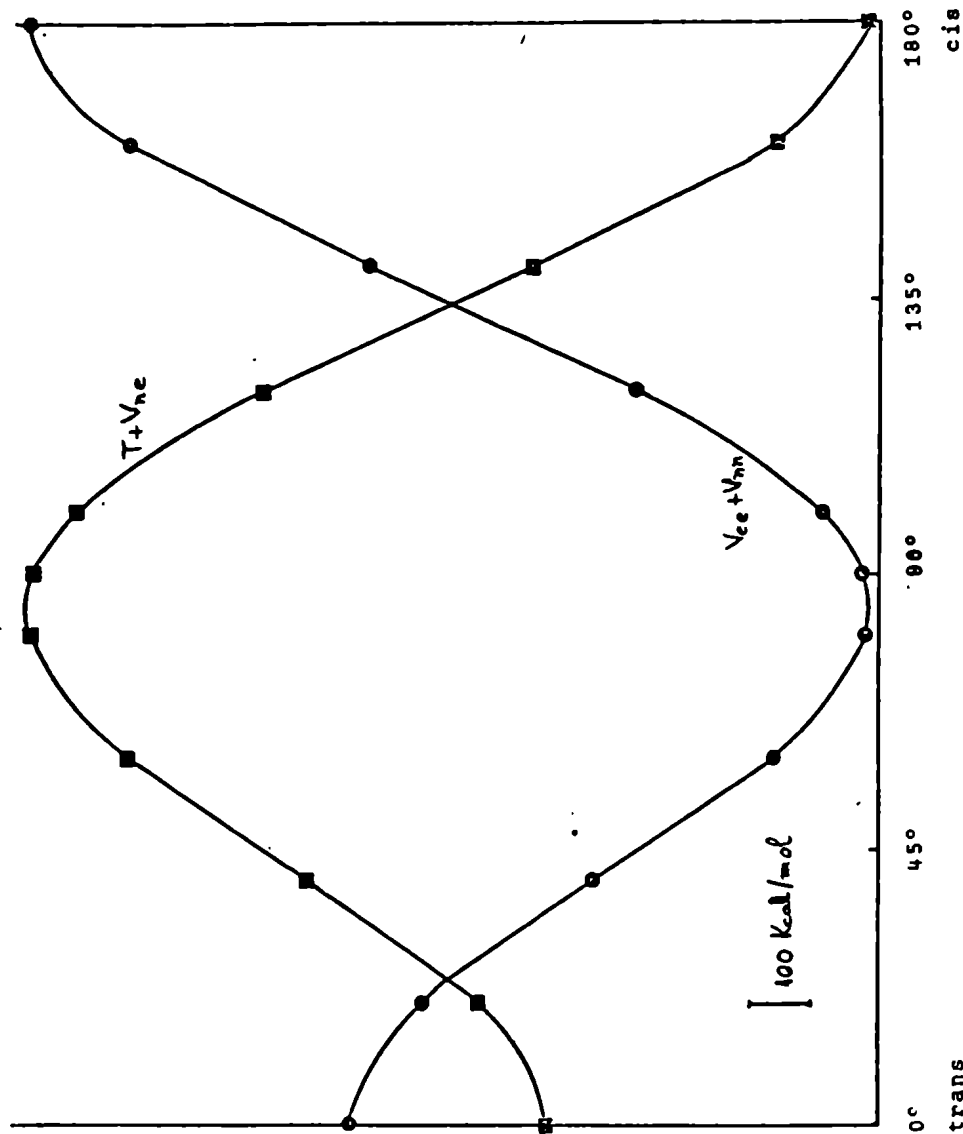


Figura 8: Energía Total del fluoruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna, según los modelos CNDO/2 e INDO. La posición relativa de las curvas es arbitraria.



**Figura 9:** Variación de las contribuciones a la energía CNDO/2 como funciones del ángulo de rotación interna, en el fluoruro de oxalilo.  $V_{nn}$  y  $V_{ee}$  son las energías de repulsión internuclear e interelectrónica respectivamente.  $T$  es la energía cinética de los electrones y  $V_{ne}$  la energía de atracción entre núcleos y electrones. Las posiciones relativas de las curvas son arbitrarias.

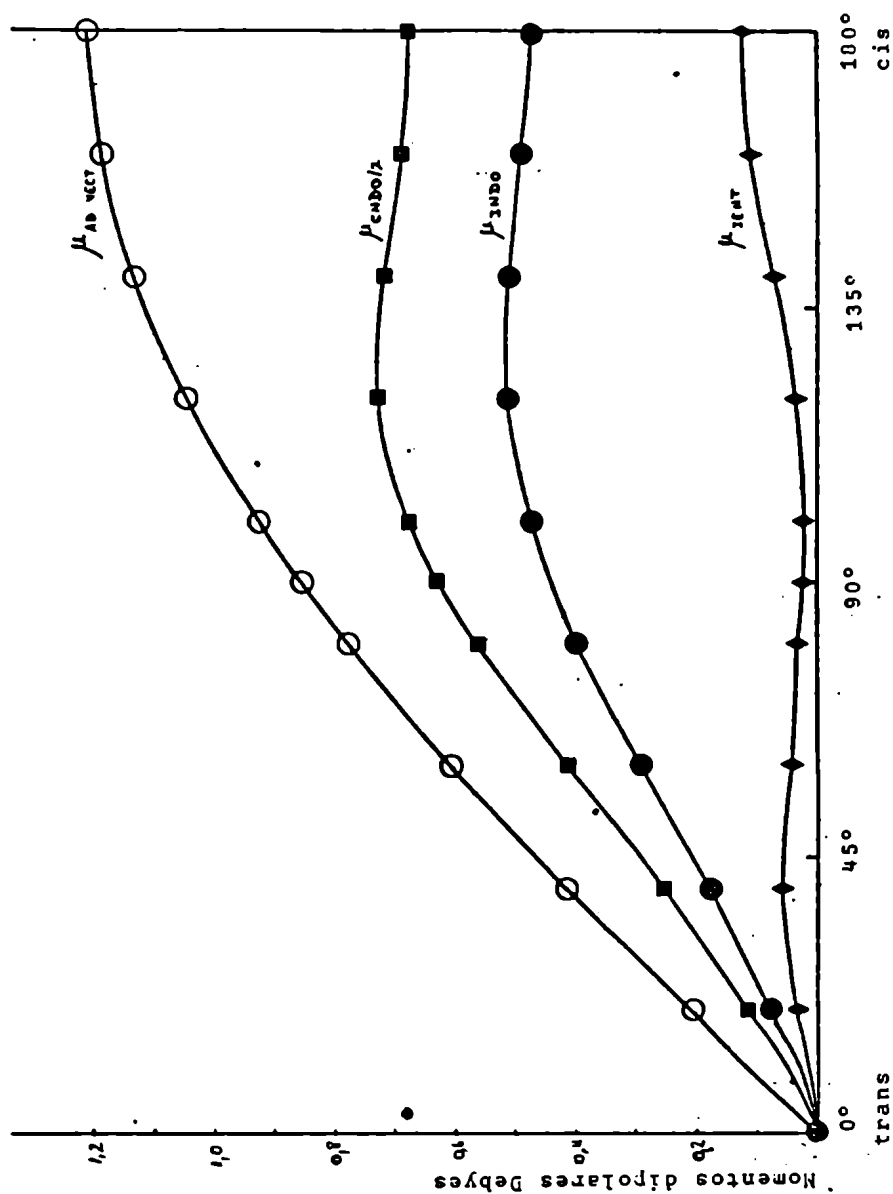


Figura 10: Variación del momento dipolar del fluoruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna, obtenida por suma vectorial de momentos de unión, CND0/2, INDO e IEHT

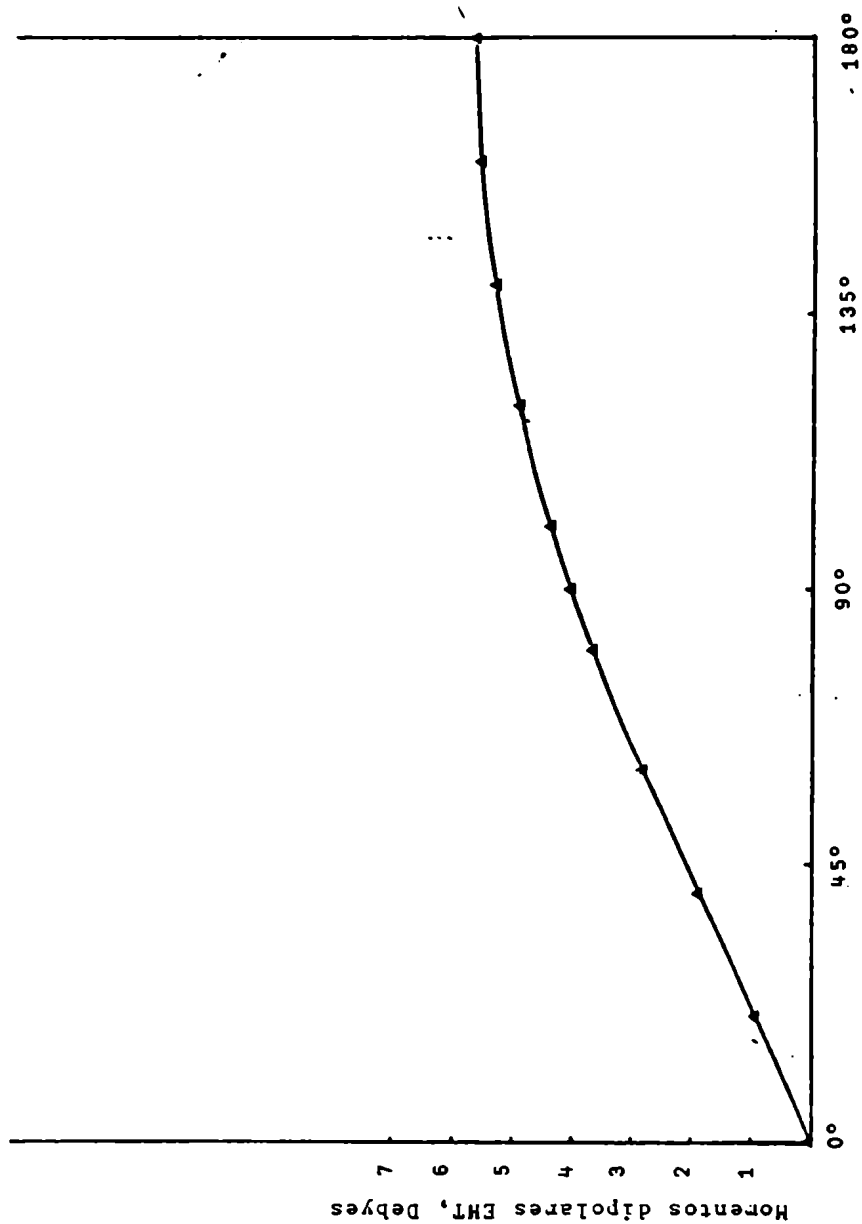


Figura 11: Variación del momento dipolar del fluoruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna, según el modelo FHT

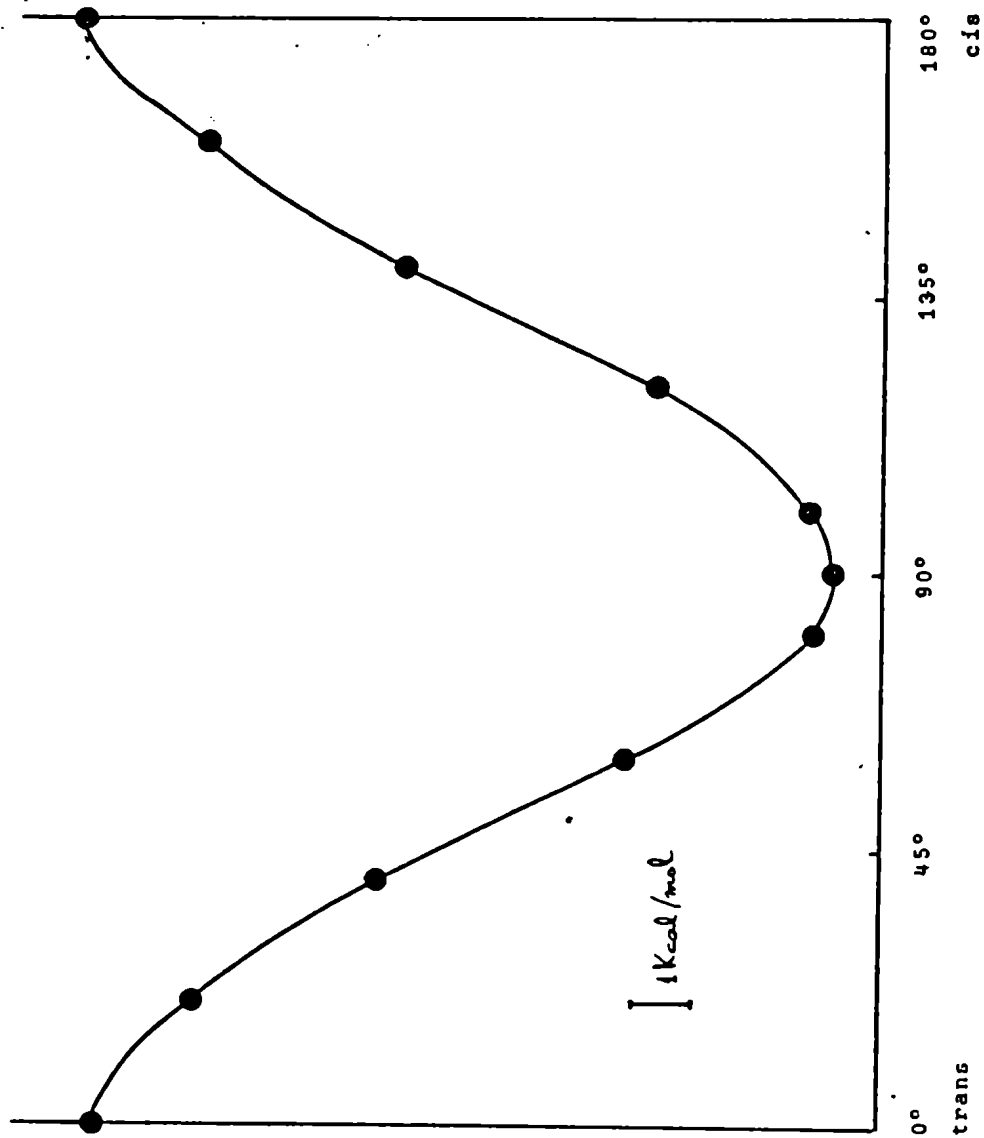


Figura 12: Energía total del fluoruro de oxalilo como función del ángulo de rotación interna según el modelo IEHT



- 147 -

C A P I T U L O    I V

*CONCLUSIONES*

## I - INTRODUCCION

De acuerdo con el doble propósito de este trabajo, tal como se enunció en el Capítulo II, Sección II-2, las conclusiones obtenidas del estudio se refieren, por un lado, al análisis del problema de la isomería rotacional de las moléculas estudiadas. Y, por otro lado, al análisis de los modelos utilizados, a través de las características notadas al estudiar las moléculas.

## II- ACERCA DE LAS MOLECULAS ESTUDIADAS

### 1. EL CLORURO DE OXALILO

De la aplicación de tres modelos teóricos: CNDO/2, EHT e IEHT surge ~~que~~ que, para la predicción del equilibrio rotacional, los resultados EHT son, con mucho, los más confiables. En efecto, a partir de la curva EHT para la energía total de la molécula como función del ángulo de rotación interna, pueden deducirse un número de propiedades, que concuerdan bien con magnitudes medidas o con resultados predecibles "a priori" sobre la base de efectos suficientemente bien establecidos. Se ha señalado que, dicha curva concuerda muy bien con: (i) los valores medidos para la altura de la barrera de potencial que separa a los dos rotámeros estables. (ii) Las características observadas en el espectro de difracción de electrones. (iii) La invariancia del momento dipolar de la molécula, al medirla para el compuesto puro y en solución de benceno. (iv) El valor de las frecuencias observadas en el rango esperable para la

oscilación de torsión. Adicionalmente, se tiene muy buen acuerdo con el resultado esperable a partir de: (v) el equilibrio conformacional conocido experimentalmente para otros oxalilos sustituidos. (vi) La influencia de la interacción dipolar intramolecular. (vii) La influencia de la repulsión estérica entre átomos de cloro en las vecindades de la posición cis.

Por todas estas razones se concluye que los resultados del modelo EHT reproducen correctamente la variación de la energía con el ángulo de rotación interna y por lo tanto el rotámero de menor energía es alabeado, con un ángulo de torsión de aproximadamente  $85^\circ$  medidos a partir de la posición trans. Coexiste, a temperatura ambiente, con el anterior, otro rotámero, con una oscilación de torsión de gran amplitud, centrada en la posición trans, y con energía mayor que 3,88 Kcal/mol por encima del mínimo.

Estos resultados son completamente novedosos pues no fueron anticipados ni sugeridos por ninguno de los autores de las mediciones hechas de las propiedades, o los espectros del compuesto. Este es también el primer estudio de la molécula, hecho por métodos teóricos.

Otra conclusión alcanzada es que la simple suma vectorial de los momentos dipolares de unión, reproduce bien el momento dipolar total de la molécula como función del ángulo de torsión. Dicho momento dipolar está naturalmente, dirigido según el eje de simetría  $C_2$ . A dicha conclusión se llega a partir de las predicciones del modelo CNDO/2, a las que se otorga, a este respecto, mayor confiabilidad que a las de la energía, pues se hacen utilizando en menor

grado la aproximación de los recubrimientos diferenciales nulos. Salvo en las vecindades de la forma *cis*, la suma de momentos de unión y el CNDO/2 dan resultados prácticamente idénticos para el momento dipolar total.

Asimismo se aceptan como correctas las cargas atómicas totales predichas por el CNDO/2, según los formalismos de Mulliken y de Roby, pues también se calculan haciendo uso explícito de los elementos de la matriz de recubrimiento.

Queda pues resuelto el problema de la isomería rotacional y el de los valores de las magnitudes recién citadas, para el cloruro de oxalilo.

De acuerdo con estas conclusiones, se hace desde luego necesario reasignar las bandas vibracionales observadas, clasificándolas según las especies de simetría de los grupos puntuales  $C_2$  y  $C_{2h}$ , a los que pertenecen, respectivamente, los rotámeros *alabeados* y *trans*.

## 2.- EL FLUORURO DE OXALILO

Si bien la falta de información sobre valores medidos para esta molécula no permite pronunciarse categóricamente sobre la validez de los resultados obtenidos con los modelos teóricos, se han dado en la discusión pertinente criterios de plausibilidad para los resultados del modelo EHT, en lo que respecta al cálculo de la energía.

Se predice de acuerdo con estos resultados que la rotación interna es libre en esta molécula. Considerando el pequeño

radio de van der Waals del flúor este resultado está también dentro de la esperable de acuerdo con el equilibrio conformacional conocido para los demás oxalilos sustituidos de la Tabla 4, y con lo hallado para el cloruro.

También este resultado es novedoso, pues no fue considerado por los autores de las mediciones de los espectros vibracionales.

El único elemento de simetría que tiene entonces la molécula, cualquiera sea su ángulo de torsión, es el eje  $C_2$ .

Los modelos CNDO/2 e INDO en este caso, no predicen un resultado muy distinto del obtenido con el EHT, pues las barreras que resultan al aplicarlos, son bajas. Así pues, la rotación interna libre, o casi libre, recibe apoyo de dos tipos de modelos completamente distintos.

Por los mismos motivos recién expuestos en el caso del cloruro de oxalilo, se consideran válidas las predicciones para las cargas y para el momento dipolar de los modelos CNDO/2 e INDO, que difieren poco. Subsiste sin explicación el leve decremento del momento dipolar que predicen estos dos últimos modelos en las vecindades de la posición cis.

Todos los modelos confirman la mayor electronegatividad del flúor, comparado con el cloro.

Los autores que midieron los espectros vibracionales del fluoruro de oxalilo [38] no se equivocaron pues en un aspecto: no hay dos rotámeros estables distintos a considerar para la asignación de las bandas, sino sólo uno. Si resulta en cambio no confirmada su predicción de que el único rotámero estable es el trans.

### III.ACERCA DE LOS MODELOS UTILIZADOS

#### 1. COMPARACION GENERAL DE LOS RESULTADOS

Las conclusiones que saltan inmediatamente a la vista al contemplar en conjunto los resultados obtenidos, son las siguientes:

Se han aplicado para este trabajo, tres categorías de modelos, muy frecuentemente utilizados, especialmente los CNDO/2 e INDO y el EHT, para estudios conformacionales, en un gran número de publicaciones de la literatura corriente. Las predicciones obtenidas con las tres categorías de modelos están en franco desacuerdo entre sí, en una cantidad de aspectos; en particular en cuanto hace al equilibrio conformacional de las moléculas estudiadas .

Esto pone muy de manifiesto cuanto resta por hacer en la formulación y parametrización de los métodos teóricos semi-empíricos, no obstante los grandes adelantos logrados en los últimos años.

También se ve con que extrema precaución deben tratarse las predicciones teóricas acerca de magnitudes no medidas, o directamente no medibles.

Este tipo de estudio comparativo de los modelos teóricos, casi no ha sido realizado antes; pero en los pocos ejemplos que pueden encontrarse en la literatura [53-54], las conclusiones son en general semejantes a las encontradas en este trabajo. Hasta el presente no se ha publicado sin embargo, ningún análisis del

origen de las fallas, ni propuestas para su corrección.

## 2. SOBRE LOS MODELOS CNDO/2 e INDO

Que ninguno de estos dos modelos es capaz de reproducir la interacción dipolo-dipolo intramolecular, es un hecho fácil de ver. En efecto, hemos visto en el Capítulo I (Fórmula 120), que al calcular el momento dipolar, aparecería un término que contenía cantidades proporcionales a las integrales de recubrimiento monocéntricas entre OA's  $s$  y  $p$ , y que no podía ser despreciado. aún cuando los recubrimientos diferenciales fueran despreciados en otras etapas de los cálculos. Si se desprecian en cambio, los términos proporcionales a las integrales de recubrimiento bicéntricas.

Surge de esto, de inmediato, una importante consecuencia, en el caso de moléculas que contienen átomos con pares de electrones no-ligantes, como es el caso del oxígeno y de los halógenos, en las moléculas estudiadas en este trabajo. Dichos electrones ocupan, en general, OA's híbridos. Como éstos OA's no son simétricos, los electrones que los ocupan aportan una contribución grande al momento dipolar (La polaridad de los pares no compartidos tiene consecuencias físicas de gran importancia: por ejemplo, es responsable del comportamiento de las moléculas donoras, en la formación de puentes-hidrógeno). Ahora, en un tratamiento de OM's en el marco del campo autosistente, los momentos dipolares de los pares no-ligantes aparecen enteramente, bajo la forma de integrales del tipo  $X_{\mu\nu}$  (o  $Y_{\mu\nu}$  ó  $Z_{\mu\nu}$  según la componente considerada),

(cf.120), entre un OA s y otro OA p del átomo considerado .

Por lo tanto, si quisiéramos tener en cuenta las interacciones intramoleculares entre dichos dipolos, tendríamos que incluirlos explícitamente en el tratamiento del formalismo para el cálculo de la energía. Esto implicaría despreciar sólo los recubrimientos entre orbitales de átomos distintos, en dicho tratamiento. El nivel de aproximación que resulta de esto, se conoce como NDDO (neglect of diatomic differential overlap). Existen algunos pocos intentos aislados de implementar este nivel de aproximación [55], aunque la complicación adicional se hace muy grande, aún para moléculas pequeñas. Los programas de cómputo necesarios no han sido publicados, por ahora. Es, sin embargo, la única posibilidad de considerar a las interacciones dipolares, ya que aparecerían así explícitamente las integrales del tipo  $(S_{AP_A} | S_{BP_B})$ , que son las que van aproximadamente como  $R^{-3}$ .

El origen de la otra característica descubierta en el modelo CNDO, es posiblemente más sutil . Se hace referencia aquí al hecho, que este modelo no sólo no reproduce la interacción estérica, sino que además predice un efecto inverso a ella.

Esta característica no se había hecho notar nunca antes.

Si la explicación propuesta por el autor de este trabajo para la curva de energía total CNDO/2 del cloruro de oxalilo es correcta, esto es, que la energía cinética está subestimada entre  $\varphi = 85^\circ$  y  $180^\circ$ , al origen de la dificultad habría que buscarlo en los parámetros de ligadura  $\beta_{AB}^\circ$  .



En efecto, recuérdese que, por definición

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu \rangle = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$$

La energía cinética aparece en el término anterior, y en

$$U_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \nu \rangle$$

Los  $U_{\mu\nu}$  son parámetros atómicos y sea eligen semi-empíricamente. En cambio, los  $H_{\mu\nu}$  son parámetros diatómicos, que dependen fuertemente del entorno molecular en cada caso particular. La aproximación de hacerlos proporcionales a los  $S_{\mu\nu}$  (devida originariamente a Mulliken) no es irrazonable si  $S_{\mu\nu}$  es pequeño. Pero luego, tanto el CNDO/2 como el INDO, hacen la aproximación adicional.

$$\beta_{AB}^{(0)} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)$$

donde  $\beta_A^0$  y  $\beta_B^0$  dependen sólo de la naturaleza del átomo A y B respectivamente. Y acá se pierde la dependencia con el entorno molecular, que no se recupera por la proporcionalidad lineal de  $H_{\mu\nu}$  con  $S_{\mu\nu}$ . A continuación todavía, los  $\beta_A^0$  se eligen

de manera de obtener el mejor acuerdo posible con cálculos CLOA-SCF "ab-initio" hechos en general para moléculas diatómicas.

No es de extrañar entonces que, sobre todo el término de energía cinética presente en  $H_{\mu\nu}$ , no pueda quedar bien representado, más cuando por tener recubrimientos no nulos

los OA's  $\mu$  y  $\nu$ , que están en A y B respectivamente, la energía cinética se incrementa.

Si bien  $H_{\mu\nu}$  debe ser proporcional a  $S_{\mu\nu}$ , resulta aventurado suponerlo lineal en  $S_{\mu\nu}$  para todo el rango posibles de valores de  $S_{\mu\nu}$ . Ni siquiera es posible en cada caso particular, anticipar en que rango de valores valdrá la proporcionalidad lineal, ya que otra vez esto depende del entorno molecular.

La solución a este problema sólo puede buscarse por dos vías. Una posibilidad sería buscar una dependencia funcional distinta entre  $H_{\mu\nu}$  y  $S_{\mu\nu}$ , pero esto destruiría la invariancia rotacional.

Otro camino equivalente, pero más sencillo y que no destruye la invariancia rotacional, consistiría en hacer  $S_{AB}^c$ , función de la distancia  $R_{AB}$ . Podrían buscarse relaciones funcionales válidas para toda una clase de moléculas. Cuántas clases sería necesario reconocer, es algo imposible de anticipar. Obviamente, esto le quitaría universalidad al modelo, pero todo parece indicar que los esfuerzos por obtener modelos moleculares semi-empíricos, que dependan de un único juego de parámetros atómicos, universalmente válido para todas las moléculas, han llegado al tope de sus posibilidades.

El reconocimiento de este hecho, no sería un precio excesivo, para resolver diferencias tan notorias de estos modelos que, en otros casos tantos éxitos han cosechado.

Cabe acotar que el autor de este trabajo ha sabido muy

recientemente, a través de comunicaciones científicas privadas, que el Dr. Ruben Contreras, estudiando otro problema completamente distinto, ha entrevisto también la necesidad de reformular otros aspectos de la parametrización de los modelos autoconsistentes, según la clase de moléculas consideradas.

La conclusión expuesta, se ve corroborada por los resultados obtenidos con el cloruro y el fluoruro de oxalilo. En efecto, los resultados CNDO e INDO para el fluoruro, están mucho más cerca de lo esperable, y coinciden mucho mejor con los del EHT, que las predicciones de aquéllos mismos modelos para el cloruro. El entorno molecular es sólo en apariencia semejante, pues los orbitales de los átomos de fluor no se superponen entre sí, ni aún en la posición cis, a diferencia de lo que ocurre con los del cloro, en la molécula de cloruro de oxalilo. Es razonable entonces, que la variación de energía cinética ( y por lo tanto de  $H_{\mu\nu}$  ) sea mucho mayor en el caso del cloruro que en el del fluoruro, respecto de lo predice la aproximación adoptada. para  $H_{\mu\nu}$ . Y justamente, vimos que en el caso del fluoruro, la curva de energía era explicable suponiendo, a lo sumo, una muy pequeña subestimación de la energía cinética.

Dicha subestimación debiera ocurrir en cambio, en el caso del cloruro, en la zona donde empieza a hacerse no despreciable la superposición entre orbitales de los átomos de cloro, y el efecto se hace tanto más notable cuanto mayor es dicha superposición (mayor es  $\varphi$  ).

La propuesta resultante de esta conclusión, acerca de reparametrizar en el sentido indicado, no ha sido nunca ensayada, y el

autor de este trabajo desearía mucho conocer los resultados de investigaciones en esta dirección.

De todas maneras, una cosa queda clara: con la formulación y parametrización actuales de estos modelos, la clase de moléculas a las que éstos no son aplicables, es mucha más amplia que la previamente establecida por Veillard [46].

Ya hemos visto que, los resultados CNDO/2 e INDO para las cargas y momento dipolares, son en general mucho más confiables. Y justamente estas magnitudes se calculan incluyendo explícitamente los elementos de la matriz de integrales de recubrimiento.

### 3. SOBRE EL MODELO EHT

En lo que se refiere a la energía, como función del ángulo de rotación interna, este modelo es el que ha dado resultados en mejor concordancia con los hechos experimentales conocidos, o con lo que cabía esperar "a priori". Ya señalamos que su gran ventaja consiste en no despreciar ninguna integral de recubrimiento aunque su parametrización sea mucho menos sofisticada que lo de los modelos autoconsistentes CNDO e INDO.

Su formulación teórico deja todavía, sin embargo, mucho que desear. Sea por ejemplo, el argumento de su autor, tomado de una observación de Slater, acerca de que, si  $(V_{ee} + V_{nn})$  era constante, la simple suma de energías de cada electrón debiera coincidir con la energía molecular total. Si se aceptan las curvas para

$V_{ee} + V_{nn}$  obtenida a partir del CNDO/2 para ambas moléculas estudiadas, Figuras 3 y 9, siquiera como correctas en orden de magnitud, se ve que  $V_{ee} + V_{nn}$  dista mucho de ser constantes, al variar  $\sigma$ . Y estas curvas son realmente confiables, pues no aparece en este caso al problema con la energía cinética que ya mencionamos.

Sin embargo, la energía total calculada es correcta, como ya discutimos.

No queda realmente clara, la razón por la cual la parametrización adoptada, incluye en las energías orbitales, la presencia de las repulsiones nucleares. Sería muy de desear una investigación teórica más profunda de la fundamentación de este modelo.

A pesar de ello, el modelo reproduce en una gran cantidad de casos, incluidos los estudiados en este trabajo, las propiedades conformacionales de muy diversas moléculas.

Tampoco está claro en que punto de la formulación, o de la parametrización, se "construyen" dentro del modelo, las cargas y momentos dipolares exagerados que éste predice. La idea básica para corregir este defecto, enunciada al tratar del IEHT en el Capítulo I, es esencialmente correcta, aunque luego la implementación descripta adolezca de serias fallas.

También se ha mostrado que, contrariamente a lo supuesto, las cargas predichas por el EHT no son realmente insensibles al valor del parámetro  $K$  de la aproximación de Wolfsberg - Helmholtz, aún si  $K \geq 1,6$ . Por otra parte el valor óptimo de  $K$  debe estar mucho más cerca de 2, que de 1,75.

Con todo, el presente trabajo, representa una especie de "reivindicación" de este modelo del cual se ha dicho que sólo sería aplicable a los casos en que también vale la aproximación de sistema de electrones  $\pi$  independientes. Los resultados de esta investigación, muestran exactamente lo contrario.

#### 4.- SOBRE EL MODELO IEHT

Salvo los resultados acerca de que las cargas atómicas son constantes, independientes de  $\epsilon$ , (aspecto sobre el cual coinciden todos los modelos sin excepción) y que el fluor es más electronegativo que el cloro, no se obtuvo de este modelo ninguna otra predicción, ni medianamente razonable, para ninguna de las dos moléculas. Produce sí, cargas mucho menores que las del EHT, tal como se planeó al concebirlo, pero a cambio arruina casi todos los demás resultados aprovechables del EHT. Las cargas y momentos dipolares, dejan de estar sobreestimados en valor absoluto, como ocurre con el EHT, para pasar a estar subestimados, hasta el punto de cambiar de signo, como ocurría con la carga del cloro, en el cloruro de oxalilo.

Obviamente, es mucho lo que resta por hacer en la formulación de este modelo. En efecto, en el marco IEHT, como la distribución de carga no es conocida anticipadamente, los parámetros que se toman dependientes de las cargas se ajustan iterativamente, hasta que resulten consistentes con la distribución que ellos producen. Pero éste no es todavía un método auténticamente autoconsistente. Para que lo fuera,

la dependencia de los parámetros con la carga, debiera incluirse en las diferenciaciones que definen la condición de mínimo de la energía, y que por lo tanto definen también a los orbitales moleculares. Así pues, no alcanza con resolver las ecuaciones de la Teoría de Huckel extendida, iterativamente hasta que la solución sea consistente con los parámetros de entrada, pues no está entonces garantizado que la solución obtenida corresponda a la distribución de carga que minimiza la energía.

De construirse un verdadero formalismo EHT autoconsistente, es probable que también hubiera que reemplazar a la aproximación de Wolfsberg-Helmholtz.

Desafortunadamente, no existe todavía un formalismo tal en etapa operativa, ni mucho menos se han dado a conocer programas de cómputo para implementarlo. La tarea posiblemente requiera todavía numerosos ensayos, pero cabe esperar grandes avances en este sentido.

Se da por terminado con esto, el análisis de los modelos utilizados en esta investigación.

Sólo se agregará que, el formalismo de Roby para el cálculo de las cargas, a pesar de estar fundamentado más rigurosamente que el de Mulliken, no da una imagen de la distribución de cargas, igualmente sencilla de interpretar en términos cualitativos. Esto se debe a que, las cargas atómicas calculadas según Roby, incluyen a la totalidad de la carga compartida, para cada átomo, y resultan entonces, siempre negativas. Restaría además encontrar en el formalismo de Roby,

definiciones equivalentes a las de poblaciones de recubrimiento de Mulliken.

Con todo, al estudiar un formalismo iterativo autoconsistente para el modelo EHT, basado en la dependencia de ciertos parámetros con las cargas, habría que investigar si son las cargas de Mulliken o las de Roby, las que tiene más sentido utilizar.



APENDICE I

Se demostrará en este Apéndice la desigualdad (21) del Capítulo 1, Sección I-3.

Sea  $\rho(x,y,z)$  cualquier distribución continua de carga, que tiende a cero suficientemente rápido en el infinito. La energía total de la distribución viene dada por:

$$\int \frac{\rho_\mu \rho_\nu}{r_{\mu\nu}} d v_{\mu\nu} = \frac{1}{8\pi} \int E^2 dv \geq 0 \quad (AI-1)$$

donde  $\rho_\mu = \rho(x_\mu, y_\mu, z_\mu)$  y  $\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho$

El signo igual en la (AI-1) vale sólo si  $\rho = 0$  en todo punto. Ahora, sea

$$\rho = e^2 (\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} 0 &\leq e^2 \int \frac{(\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j)_\mu (\psi_i^* \psi_i - \psi_j^* \psi_j)_\nu}{r_{\mu\nu}} d v_{\mu\nu} \\ &= J_{ii} + J_{jj} - 2J_{ij} \end{aligned}$$

O sea:

$$J_{ij} \leq \frac{1}{2} (J_{ii} + J_{jj})$$

donde el signo igual vale si y sólo si  $\psi_i^* \psi_i = \psi_j^* \psi_j$ ; o sea o sea  $|\psi_i| = |\psi_j|$ . Esto demuestra entonces la tercera de las desigualdades de la (21).

Ahora sea:  $\psi_i = \xi_i + i \eta_i$ ;  $\psi_j = \xi_j + i \eta_j$  donde  $\xi$  y  $\eta$  son reales. Entonces:

$$\begin{aligned}
 K_{ij} &= e^2 \int \frac{(\xi_j - i\eta_j)_\mu (\xi_j - i\eta_j)_\nu (\xi_j + i\eta_j)_\mu (\xi_j + i\eta_j)_\nu}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu\nu} \\
 &= e^2 \int \frac{\{\xi_i \xi_j + \eta_i \eta_j + i(\xi_i \eta_j - \eta_i \xi_j)\}_\mu \{\xi_i \xi_j + \eta_i \eta_j - i(\xi_i \eta_j - \eta_i \xi_j)\}_\nu}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu\nu} \\
 &= \int \frac{(\rho_1 + i\rho_2)_\mu (\rho_1 - i\rho_2)_\nu}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu\nu}
 \end{aligned}$$

donde  $\rho_1 = e^2(\xi_i \xi_j + \eta_i \eta_j)$  y  $\rho_2 = e^2(\xi_i \eta_j - \eta_i \xi_j)$ . Resulta pues:

$$K_{ij} = \int \frac{\rho_{1\mu} \rho_{1\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu\nu} + \int \frac{\rho_{2\mu} \rho_{2\nu}}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu\nu} \geq 0$$

El signo igual vale si y sólo si  $\rho_1 = 0$ ,  $\rho_2 = 0$ , o sea:

$$\xi_i \xi_j + \eta_i \eta_j = 0, \quad \xi_i \eta_j - \eta_i \xi_j = 0$$

Multiplicando la segunda de estas dos últimas ecuaciones por  $i$ , y sumando el resultado a la primera, se obtiene

$$\psi_i^* \psi_j = 0$$

Así entonces, para cualquier punto del espacio deberá ser, o bien  $\psi_i = 0$ , o bien  $\psi_j = 0$ ; esto es  $\psi_i$  y  $\psi_j$  no se interpenetran. Esto completa la demostración de la primera de las desigualdades de la (21). Finalmente:

$$0 \leq \frac{e^2}{2} \int \frac{|\psi_{i\mu} \psi_{j\nu} - \psi_{j\mu} \psi_{i\nu}|^2}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu\nu}$$

$$= \frac{e^2}{2} \left\{ \frac{(\varphi_{i\mu}^* \varphi_{j\nu}^* - \varphi_{j\mu}^* \varphi_{i\nu}^*)(\varphi_{i\mu} \varphi_{j\nu} - \varphi_{j\mu} \varphi_{i\nu})}{r_{\mu\nu}} dv_{\mu\nu} \right.$$

$$= J_{ij} - K_{ij}$$

El signo igual vale si y sólo si

$$\varphi_{i\mu} \varphi_{j\nu} = \varphi_{j\mu} \varphi_{i\nu}$$

ó bien

$$\frac{\varphi_{i\mu}}{\varphi_{j\mu}} = \frac{\varphi_{i\nu}}{\varphi_{j\nu}}$$

Ambos miembros de esta última ecuación, son funciones de distintos argumentos. Por lo tanto, la igualdad sólo es posible si ambos miembros son iguales a una misma constante; o sea si

$$\varphi_i = C \varphi_j$$

Como los OM's  $\varphi_i$  y  $\varphi_j$  aparecen en el mismo PA, la relación anterior implica la identidad  $\varphi_i = \varphi_j$ . Se completa así la demostración de la segunda de las desigualdades (21).

## APENDICE II

Se probará en este Apéndice el teorema, del cual se deducen los límites para los números de ocupación de los orbitales, según la definición de Roby, dada en el Capítulo I - Sección III-3.

Partiendo de la definición de  $n_\mu$  (113) y tomando la traza, con respecto a los autovectores de  $\rho$ , resulta:

$$\begin{aligned} n_\mu &= N \operatorname{tr}(\rho P_\mu) \\ &= N \sum_i \langle i | \rho P_\mu | i \rangle \\ &= N \sum_i \lambda_i \langle i | P_\mu | i \rangle \\ &= N \sum_i \lambda_i \|P_\mu i\|^2 \end{aligned} \quad (\text{AII-1})$$

Debido a la desigualdad  $0 \leq \lambda_i \leq 1/N$ , todas las cantidades en la ecuación (A2-1) son positivas, y por lo tanto

$$n_\mu \geq 0$$

lo que completa la primera parte del teorema. Además, si reemplazamos cada  $\lambda_i$  de la ecuación (A2-1) por  $\lambda_1$ , el mayor de los autovalores de  $\rho$ , resulta:

$$n_\mu \leq N \lambda_1 \sum_i \|P_\mu i\|^2 \quad (\text{AII-2})$$

Pero:

$$\begin{aligned} \sum_i \|P_\mu i\|^2 &= \sum_i \langle i | \mu \rangle \langle \mu | i \rangle \\ &= \sum_i \langle \mu | i \rangle \langle i | \mu \rangle \\ &= \|P_{OM} \mu\|^2 \end{aligned}$$

donde  $P_{OM}$  es el proyector sobre los orbitales moleculares de spin, ocupados:

$$P_{OM} = \sum_i |i\rangle\langle i|$$

Así pues, según la (A II-2)

$$n_{\mu} \leq N \lambda_1 \|P_{OM} u\|^2 \quad (A II-3)$$

Pero  $P_{OM}$  obedece la desigualdad, válida para todos los proyectores

$$0 \leq \|P_{OM} u\|^2 \leq 1$$

Sustituyendo esta desigualdad en la (A II-3), junto con la expresión para el número de ocupación  $n_1 = N \lambda_1$ , que verifica

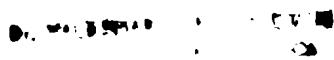
$0 \leq n_1 \leq 1$ , se obtiene

$$n_{\mu} \leq n_1 \leq 1$$

con lo que se completa la prueba del teorema.

Jorge A. Medrano  
Jorge A. Medrano



  
Director

REFERENCIAS

- [1] C.C.J. Roothaan, Revs. Mod. Phys., 23(1951)69.
- [2] Eyring, Walter y Kimball; Quantum Chemistry, J. Wiley Inc., New York, 1944.
- [3] John A. Pople y David L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill Co, New York, 1970.
- [4] J.A. Pople and G.A. Segal, J. Chem. Phys., 43(1965)S 129
- [5] R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1397
- [6] Michael J.S. Dewar, The molecular orbital theory of organic chemistry, Mc Graw-Hill, 1969.
- [7] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2(1934) 158
- [8] J.A. Pople, D.L. Beveridge y P.A. Dobosh, J. Chem. Phys. 47(1967) 2026
- [9] J.C. Slater "Quantum Theory of Atomic Structure", Mc Graw-Hill, 1960, vol. I.
- [10] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 46(1949) 497, 675
- [11] M. Wolfsberg y L. Helmholz J. Chem. Phys. 20(1952) 837
- [12] J.C. Slater "Quantum Theory of Molecules and Solids" Mc Graw Hill 1963, vol. I
- [13] G. Elyholder y C.A. Coulson, Theoret. Chim. Acta (Berl) 10, (1968) 316.
- [14] D.G. Carroll, A.T. Armstrong y S.P. Mc Glynn, J. Chem. Phys. 44(1966) 1865.
- [15] R. Rein, N. Fukuda, H. Win, G. Clarke y F. Harris, J. Chem. Phys. 45(1966) 4743.
- [16] G. Colombetti y C. Petrongolo, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 20(1971) 31

- [17] D.R.Hartree, "The calculation of Atomic Structures", J.Wiley, 1957
- [18] R.Mc Weeny, Proc.Roy.Soc.(London) A 235 (1956) 496
- [19] H.Basch, A.Viste y H.Gray, Theoret.Chim,Acta (Berl.)3(1965)458
- [20] J.C.Slater, Phys.Rev.,36(1930) 57
- [21] R.S.Mulliken, J.Chem.Phys.23(1955) 1833
- [22] Keith R.Roby , Molec.Phys. 27(1974) 81
- [23] A.M.Gleason J.Math. Mech, 6(1957) 885
- [24] G.W.Mackey, "The Mathematical Foundations of Quantum Mechanics" Benjamin Inc., 1963
- [25] J.M.Jauch, "Foundations of Quantum Mechanics", Addison-Wesley, 1968.
- [26] P.Hohenberg y W.Kohn, Phys. Rev.B 136(1964) 864
- [27] K.R.Roby, Molec. Phys. 28(1974) 1441
- [28] C.A.Coulson y M.T.Rogers, J.Chem. Phys.35(1961) 593
- [29] A.D.Buckingham y R.J.W.Le Fevre, J.Chem.Soc. (1952)1932
- [30] B.D.Saksena y R.E.Kagarise, J.Chem.Phys.,19(1951)999
- [31] B.D.Saksena y R.E.Kagarise, J.Chem.Phys. 19(1951) 987
- [32] J.S.Ziomek, A.G.Meister, F.F.Cleveland y C.E.Decker, J.Chem. Phys. 21(1953) 90
- [33] B.D.Saksena, R.E.Kagarise y D.H.Rank, J.Chem.Phys.21 (1953) 1613.
- [34] R.E.Kagarise, J.Chem.Phys.21(1953) 1615.
- [35] J.W.Sidman, J.Am .Chem.Soc.78(1956) 1527
- [36] B.D.Saksena y G.S.Jauhri, J.Chem.Phys.36(1962) 2233
- [37] J.L.Hencher y G.W.King, J.Molec. Spectroscopy 16 (1965) 158.
- [38] J.L.Hencher y G.W.King, J.Molec.Spectroscopy 16 (1965) 168

- [39] J.R.Durig y S.E.Hanum, J.Chem.Phys., 52(1970) 6089
- [40] R.Wierl, Physik Z., 31(1930) 366
- [41] K.E.Hjortaas, Acta Chem. Scand, 21(1967) 1379
- [42] G.T.O.Martin y J.R.Partington, J.Chem.Soc., 82(1936) 1178
- [43] J.Medrano, Anales de la Sociedad Científica Argentina 206(1976) 7
- [44] J.Medrano, Anales de la Sociedad Científica Argentina aceptada para su publicación.
- [45] J.Hinze y H.H.Jaffé, J.Am.Chem.Soc. 84(1962) 540
- [46] A.Veillard, Chem. Phys. Letters 33(1975) 15
- [47] H.Mollendal, Acta Chem.Scand 26(1972) 3804
- [48] J.Nakagawa, J.Ichishima, K.Kuratani, T.Miyazawa, T.Shimanouchi y S. Mizushima, J.Chem. Phys. 20(1952) 1720
- [49] J.Morino, K.Kuchitsu y M.Sugiura, J.Chem. Soc. Japan 75(1954) 721
- [50] L.Ferguson, Electron Structures of Organic Molecules, pag. 133, Prentice Hall (1952)
- [51] V.Minkin, P.O.Osipov y Y.Zhdanov, "Dipole Moments in Organic Chemistry", Plenum Press, 1970
- [52] M.M.Alaín Botrel y C.R.Guerillot, C.R.Acad. Sc.Paris, 276(1973) 839(C)
- [53] V.P.Zhukov y V.A.Gubanov, J.Mol. Struct. 28(1975) 247
- [54] M.S.Gordon, E.Richards y M.Korth, J. Mol.Struct. 28(1975) 255
- [55] R.Sustmann, J.E.Williams, M.J.S.Dewar, L.C.Allen, P. von R. Schleyer, J.Am.Chem. Soc., 91 (1969) 5350.
- [56] P.A.M.Dirac, Proc.Roy. Soc.Ser A. 123 (1929) 714
- [57] Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research. XVI. Theoretical Chemistry (1973)
- [58] S.F.Boys, Proc.Roy.Soc. Ser A 200(1950) 542



